

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ALEXIS MIGUEL ESCORSIM**

**PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO COM DIÓXIDO DE CARBONO  
PRESSURIZADO**

**CURITIBA**

**2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ALEXIS MIGUEL ESCORSIM**

**PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO COM DIÓXIDO DE CARBONO  
PRESSURIZADO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre.


Orientador(s): Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

**CURITIBA**

**2013**

**DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE - INPI**

<b>INPI</b> INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL DEPOSITO DE PEDIDO DE PATENTE 21/12/2012 015120003548 11:17 DEPR  BR 10 2012 032851 8 Espaço reservado ao protocolo	<b>**so exclusivo do INPI &gt;</b>    Espaço para etiqueta
---	--

**DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO****Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:**

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

**1. Depositante (71):**

- 1.1 Nome: Universidade Federal do Paraná  
1.2 Qualificação: Autarquia Federal  
1.3 CNPJ/CPF: 75.095.6790001-49  
1.4 Endereço Completo: Rua XV de Novembro, 695 Curitiba/PR  
1.5 CEP: 80020-310 1.6 Telefone: 41 3310-2699 1.7 Fax: 41 3310-2760  
1.8 E-mail: inovacao@ufpr.br

☐ continua em folha anexa

- 2. Natureza:** ☒ Invenção ☐ Modelo de Utilidade ☐ Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: Patente de Invenção

**3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):**

Processo para separação e/ou purificação do Biodiesel usando dióxido de carbono pressurizado

## **DEDICATÓRIA**

***A DEUS, por conhecer todas as nossas limitações e pelo amor infinito que sente por nós.***

***Aos meus pais, irmãos e tios, pois sem vocês nada disso seria possível.***

***A Giselle, minha namorada, pela compreensão e parceria.***

***Aos Professores que ensinaram, compreenderam e mais que tudo foram pacientes.***

***Aos amigos de mestrado, ou melhor, parceiros, pelo incentivo e por não deixar a “peteca cair” o meu muito obrigado.***

## **AGRADECIMENTOS**

- ✓ Agradeço a Deus, pelas graças concedidas e amor incondicional;
- ✓ Ao Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye, pela sua orientação, amizade, incentivo e suas valiosas sugestões;
- ✓ Ao Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro, pela sua co-orientação, amizade, paciência, incentivo e suas preciosas sugestões;
- ✓ Ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza, pelo incentivo;
- ✓ Ao Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, pela amizade e incentivo;
- ✓ Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pelo auxílio;
- ✓ Ao Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora, pela ajuda;
- ✓ Ao Dr. Arion Zandoná, pelo desenvolvimento das análises;
- ✓ Ao Dr. João Carvalho, pela paciência e análises;
- ✓ Ao Doutorando Fabiano Rosa da Silva, pelos ensinamentos;
- ✓ A Doutoranda Fabiane Hamerski, pela amizade e ensinamentos;
- ✓ Ao meus amigos: Luis Ricardo, Larissa (Loira), Larissa Pereira, Bruno, Carol, Paola, Juliana, Odilon, Alexandre, Tiago (TAS), Tiago (Japa), Dani, Manu;
- ✓ À Coordenação do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química e em especial a Cintya Kurznharski pela atenção e amizade;
- ✓ Ao Reuni pela bolsa concedida.

*Quando tudo parece perdido,  
Os desamores, as descrenças,  
As desesperanças,  
Insistirem em tomar conta do teu coração,  
Busca-me,  
Nunca abandonei quem de mim precisa.  
E não serás tu,  
Que confias em mim,  
Que deixarei desamparado,  
Vamos... Coloque um sorriso neste rosto,  
Erga a cabeça e siga em frente,  
Logo, logo, sentirás minha presença, e tudo se resolverá.*

*Assinado: Jesus Cristo.*

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é investigar a purificação de biodiesel utilizando o dióxido de carbono pressurizado no meio pós reação formado por diacilglicerol e monoacilglicerol, biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos), de sódio, glicerol e metanol. Uma determinada quantidade de dióxido de carbono é injetada em uma célula de equilíbrio de alta pressão que contém a mistura (biodiesel cru). A célula é então pressurizada a temperatura constante. Duas fases são formadas no final do processo. Por meio de uma válvula de via única, é retirada a amostra da fase mais leve e o seu conteúdo em diacilglicerol, monoacilglicerol, glicerol, biodiesel, sódio e metanol foi determinado utilizando a cromatografia de permeação em gel (GPC) e a cromatografia gasosa (GC). Os resultados são, então, comparados com a purificação convencional de biodiesel. A influência de variáveis tais como a pressão, a temperatura e quantidade de dióxido de carbono são investigados através de um planejamento fatorial. A faixa de pressão investigada varia de 6 a 12 MPa, com a temperatura variando de 298 K (ambiente) a 323 K. A quantidade de dióxido de carbono injetado no biodiesel cru foi variado de 20 a 50 por cento em massa. A caracterização das amostras foi feita de acordo com as normas, características padrões da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Os resultados mostram que o processo é capaz de produzir um biodiesel com uma redução significativa dos níveis de diacilglicerol, de monoacilglicerol, de sódio, de glicerol e de metanol, levando a um biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos) com grau de pureza compatível com as normas da ANP. A temperatura é a variável que mais afeta a purificação do biodiesel, enquanto a concentração de dióxido de carbono e que a pressão tem um efeito menor. A melhor condição foi obtida a baixa temperatura.

Palavras-chave: Purificação biodiesel. Dióxido de carbono. Altas pressões.

## ABSTRACT

The aim of this work is to investigate the purification of biodiesel using the pressurized carbon dioxide in the reacting medium which consist of non reacted diacylglycerol, monoacylglycerol, biodiesel (fatty acid methyl esters), sodium, glycerol and methanol. A given amount carbon dioxide is injected in a high pressure equilibrium cell containing the mixture of biodiesel reacting system (crude biodiesel). The cell is then pressurized in the range of 6-12 MPa at temperature varying from ambient (298 K) to 323 K. The amount of carbon dioxide injected in the crude biodiesel vary from 20 50 percent in mass. Two phases are formed at the end of the process. By mean of one-way valve, the lighter phase is sampled and its content of diacylglycerol, monoacylglycerol, glycerol, biodiesel, sodium and methanol was analyzed using Gel Permeation Chromatography (GPC) and gas (GC) . Results are then compared to the conventional biodiesel production. The characterization was done in accordance with the standards specification of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). An experimental design was performed to investigate the influence of carbon dioxide composition, pressure and temperature. Results shows the process is able to produce a biodiesel with significant decrease of levels of diacylglycerol, monoacylglycerol, biodiesel (fatty acid methyl esters), sodium, glycerol and methanol. The temperature is the variable that most affects the purification of biodiesel while the carbon dioxide concentration and the pressure has a minor effect. The best condition was obtained at low temperature.

Keywords: Biodiesel purification, Carbon dioxide, high pressure



## **SUMÁRIO**

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE - INPI.....	I
DEDICATÓRIA.....	II
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT .....	VI
SUMÁRIO.....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS .....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIV
LISTA DE SIGLAS .....	XVI
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – Motivação e Relevância .....	1
1.2 – Objetivos .....	3
1.3 – Escopo .....	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 – Biodiesel.....	5
2.1.1 – Produção de Biodiesel.....	6
2.1.2 – Possíveis Contaminantes no Biodiesel.....	10
2.1.3 – Propriedades e Especificações do Biodiesel.....	11
2.2 – Purificação do Biodiesel .....	13
2.2.1 – Purificação Via Úmida .....	13
2.2.2 – Purificação Via Seca .....	15
2.3 – Fluídos Supercríticos.....	16
2.4 – Equilíbrio de Fases com Ésteres e Ácidos Graxos.....	18
2.5 – Considerações .....	22
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	23

3.1 – Materiais.....	23
3.2 – Métodos.....	23
3.2.1 – Produção do Biodiesel.....	23
3.2.2 – Método de Purificação Convencional (Via Úmida) .....	23
3.2.3 – Método de Purificação com CO <sub>2</sub> em Altas Pressões.....	24
3.2.4 – Quantificação dos Ésteres Metílicos, Mono, Di, Tri-Acilgliceróis e Glicerol Livre.....	24
3.2.5 - Quantificação do Metanol.....	25
3.2.6 – Quantificação de Sódio .....	26
3.2.7 – Teor de Glicerol Total .....	27
3.3 – Descrição do Aparato Experimental .....	27
3.4 – Procedimento Experimental .....	30
3.5 – Caracterização Físico-Química do Óleo de Soja e Biodiesel Produzido .....	32
3.6 – Planejamento de Experimentos.....	34
3.6.1 – Matriz de Planejamento.....	34
3.6.2 – Análise Estatística do Planejamento .....	36
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
4.1 – Validação Experimental.....	37
4.2 – Caracterização dos Ésteres Metílicos Produzidos .....	38
4.2.1 – Purificação Convencional .....	38
4.2.2 – Purificação com CO <sub>2</sub> Pressurizado .....	44
4.2.2.1 – Teor de Tri, Di e Mono-Acilgliceróis (TAG, DAG e MAG) .....	46
4.2.2.2 – Teor de Ésteres Metílicos (FAME).....	47
4.2.2.3 – Teor de Glicerol Livre (GLY L).....	47
4.2.2.4 – Teor de Metanol (MeOH).....	48
4.2.2.5 – Teor de Sódio (Na).....	50
4.3 – Influência das Variáveis na Purificação com CO <sub>2</sub> Pressurizado.....	51
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	54
5.1 – Conclusões.....	54
5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros .....	54
REFERÊNCIAS.....	56

## **LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 2.1 – Mecanismo de transesterificação alcalina de triacilgliceróis. ....	9
FIGURA 2.2 – Diagrama pressão-composição do sistema {CO <sub>2</sub> (1) + BIODIESEL (2)} PARA T = 303,15 K (■, ELV; □, ELL; *, ELLV); 313,15 K (▲, ELV); 323,15 K (◆, ELV); 333,15 K (+, ELV) E 343,15 K (●, ELV). ....	20
FIGURA 2.3 – Diagrama de pressão-composição do sistema CO <sub>2</sub> (1)+BIODIESEL METÍLICO(2)+METANOL(3) RM (1:8) PARA T = 303,15 K (■, ELV); 313,15 K (▲, ELV); 323,15 K (◆, ELV); 333,15 K (+, ELV) E 343,15 K (●, ELV)....	21
FIGURA 2.4 – Diagrama de pressão-composição do sistema CO <sub>2</sub> (1) + GLICEROL(2) + METANOL(3) (RM 1:12) PARA T = 303,15 K (■, ELV; □, ELL; *, ELLV); 313,15 K (▲, ELV; Δ, ELL; —, ELLV); 323,15 K (◆, ELV); 333,15 K (+, ELV) E 343,15 K (●, ELV). ....	21
FIGURA 3.1 – Cromatograma dos padrões utilizados em GPC para caracterização e quantificação dos tri, di e mono-acilgliceróis, ésteres metílicos e glicerol livre.....	25
FIGURA 3.2 – Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado neste processo de purificação. ....	28
FIGURA 3.3 – Sistema binário (biodiesel+glicerol). Em A – pior condição de separação e B – melhor condição.....	32
FIGURA 4.1 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de triacilglicerol (TAG) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.....	40
FIGURA 4.2 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de diacilglicerol (DAG) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.....	41
FIGURA 4.3 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de monoacilglicerol (MAG) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.....	41
FIGURA 4.4 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de éster metílico (FAME) em % de massa, a linha pontilhada é o limite mínimo de conversão aceito pela ANP. ....	42

- FIGURA 4.5 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de glicerol livre (GLY L) em % massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.....42
- FIGURA 4.6 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de glicerol total (GLY T) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.....43
- FIGURA 4.7 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de metanol residual (MeOH) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.....43
- FIGURA 4.8 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de sódio (Na) em mg/kg, antes e após o processo de purificação, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.....44
- FIGURA 4.9 – Diagrama de barras comparando o teor de triacilgliceróis entre os métodos de purificação. ....46
- FIGURA 4.10 – Diagrama de barras comparando o teor de diacilgliceróis entre os métodos de purificação. ....46
- FIGURA 4.11 – Diagrama de barras comparando o teor de monoacilgliceróis entre os métodos de purificação. ....47
- FIGURA 4.12 – Diagrama de barras comparando o teor de ésteres metílicos (FAME) entre os métodos de purificação. ....48
- FIGURA 4.13 – Diagrama de barras comparando o teor de glicerol livre para os métodos de purificação. ....49
- FIGURA 4.14 – Diagrama de barras comparando o teor de metanol para os métodos de purificação.....49
- FIGURA 4.15 – Diagrama de barras para o teor de sódio (Na) em mg/kg, antes e após a injeção de CO<sub>2</sub>, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP. ....51
- FIGURA 4.16 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de diacilglicerol (DAG). ....52
- FIGURA 4.17 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de monoacilglicerol (MAG). ....52

FIGURA 4.18 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de glicerol livre (GLY L). .....53

FIGURA 4.19 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de metanol residual (MeOH).....53

## **LISTA DE TABELAS**

TABELA 2.1 – Comparação das Diferentes Tecnologias de Produção de Biodiesel. ....	8
TABELA 2.2 – Especificação Preliminar do Biodiesel. ....	12
TABELA 2.3 – Propriedades Específicas dos Fluidos em Diferentes Estados.....	17
TABELA 2.4 - Alguns Solventes mais Utilizados como Fluidos Supercríticos.....	17
TABELA 3.1 – Fração Mássica de Biodiesel e CO <sub>2</sub> Utilizadas nos Experimentos.....	31
TABELA 3.2 – Caracterização do Óleo de Soja - Resultados Fornecidos pela Empresa. .....	33
TABELA 3.3 – Composição Quantitativa do Biodiesel e Óleo de Soja.....	34
TABELA 3.4 – Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> (Dois Níveis e Três Variáveis) com Triplicata do Ponto Central para Purificação de Biodiesel Cru com CO <sub>2</sub> Pressurizado. ....	35
TABELA 3.5 – Matriz de Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> . ....	35
TABELA 4.1 – Dados Analisados neste Trabalho. ....	37
TABELA 4.2 – Médias dos Experimentos Realizados com Purificação Convencional com Desvio Padrão. ....	39
TABELA 4.3 – Teor de Sódio (Na) Antes e Após a Purificação por Lavagem com Água. .....	40
TABELA 4.4 – Médias dos Experimentos Realizados com Purificação com CO <sub>2</sub> e Desvio Padrão.....	45
TABELA 4.5 – Teor de Sódio (Na) Antes e Após a Purificação por CO <sub>2</sub> Pressurizado. .....	50

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AM	Agitador Magnético
B100	100% Biodiesel
B20	Mistura Contendo 20 % de Biodiesel e 80 % de Óleo Diesel
BR	Banho de Recirculação
BS	Bomba Seringa
C1	Cilindro de Solvente
CA	Camisa de Aquecimento
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CE	Célula de Equilíbrio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CPS	Pressão Crítica da Solução
CST	Temperatura Crítica da Solução
DAG	Diacilgliceróis
FAME	Ésteres Metílicos
FE	Fonte de Alimentação
FL	Fonte de Luz
GC	Cromatografia a Gás
GLY T	Glicerol Total
GLY	Glicerol
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
IT	Indicador de Temperatura
JS	Janela de Safira
KOH	Hidróxido de Potássio
m/m	Massa/Massa
MAG	Monoacilgliceróis

MeOH	Metanol
MP	Indicador de Pressão
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
P	Pressão
PC	Pressão Crítica
PCIS	Pressão Crítica Inferior da Solução
PCSS	Pressão Crítica Superior da Solução
RPM	Rotação por Minuto
T	Temperatura
TAG	Triacilgliceróis
TC	Temperatura Crítica
TCIS	Temperatura Crítica Inferior da Solução
TCSS	Temperatura Crítica Superior da Solução
TP	Transdutor de Pressão
v/v	Volume/Volume
V1	Válvula de Esfera
V2	Válvula de Via Única
V3	Válvula de Esfera
V4	Válvula Tipo Agulha
V5	Válvula Tipo Agulha
V6	Válvula de Alimentação
V7	Válvula Tipo Agulha
V8	Válvula de Via Única
W	Fração Mássica de CO <sub>2</sub>



***LISTA DE SIGLAS***

ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEPESQ	Centro de Pesquisa em Química Aplicada
EN	European Norm
ISO	International Organization for Standardization
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

---

### **1.1 – MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA**

O crescente consumo de produtos derivados de petróleo, como a gasolina e o diesel, e o aumento dos esforços em reduzir os efeitos do aquecimento global causado pelas emissões dos gases do efeito estufa, fazem de tal cenário um ambiente favorável ao uso de combustíveis alternativos que não carreguem consigo os problemas acarretados pelos combustíveis fósseis (LAMERS *et al.*, 2008). Por outro lado, a energia proveniente da biomassa é apontada como uma grande opção na procura por novas fontes de energia e, dentre elas, o alquil éster por ser renovável, biodegradável, não tóxico, livre de enxofre e aromáticos, com propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, aparece como uma alternativa promissora (DEMIRBAS, 2008; FERREIRA, 2010).

A falta de competitividade econômica do biodiesel perante o diesel é atualmente um dos grandes impeditivos para que este substitua efetivamente o diesel de petróleo no mercado. Vários fatores contribuem para o preço final do biodiesel, incluindo a matéria prima, reagentes, natureza da purificação, armazenamento, entre outros (BALAT, 2008).

Dentre os processos de purificação, a lavagem por via úmida é a mais utilizada pelas indústrias. Este procedimento é muito eficiente para eliminação de impurezas, mas gera um grande volume de efluentes devido à necessidade de utilizar muita água no processo, em média de 3 a 5 g de água por grama de biodiesel (KARAOSMANOGLU, 1996). A purificação por adsorventes é uma alternativa promissora, pois utilizam adsorventes que eliminam a necessidade de utilizar água no processo. Alguns estudos mostram que a utilização destes adsorventes permite a sua reutilização, dependendo da sua capacidade de adsorção (FACCINI, 2008).

A geração de efluente e seu tratamento oneram o produto final e comprometem a viabilidade técnica, pois, o efluente não pode ser descartado sem tratamento.

Na purificação ocorre a remoção de impurezas, tais como materiais polares, resíduos de catalisadores, água e outros, mas ao final, os ésteres precisam ficar isentos de traços destas impurezas, caso contrário podem acarretar várias complicações. A água, por exemplo, além de promover hidrólise dos ésteres, resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição e sedimentos (LÔBO *et al.*, 2009).

Para conferir competitividade técnica ao biodiesel é de primordial importância que novos processos para sua produção sejam desenvolvidos. Esses processos devem primar pelo uso de matérias primas de menor valor agregado, pela simplificação dos processos de produção e purificação do biodiesel, objetivando a redução dos custos operacionais (FERREIRA, 2010).

Inseridos nesses novos processos, a produção em meio supercrítico, onde o CO<sub>2</sub> tem se mostrado um excelente auxiliar em reações (HAN *et al.*, 2005), surge como uma alternativa promissora. Em 2001, estudos sobre transesterificação alcoólica supercrítica não catalítica, promovidas por SAKA e KUSDIANA, demonstrou ótimos resultados, porém, altas pressões e temperaturas são exigidas neste processo. Em um esforço para amenizar essas condições HAN *et al.* (2005) introduziram CO<sub>2</sub> no meio de reação, o que possibilitou uma redução expressiva da pressão e temperatura da reação.

O CO<sub>2</sub> é largamente utilizado em estudos de comportamento e medidas de equilíbrio de fases com monoésteres alquílicos de ácidos graxos, glicerol e óleos vegetais, como os realizados por CRAMPON *et al.*, 1999; WARABI, *et al.*, 2004; NDIAYE *et al.*, 2006; FANG *et al.*, 2008; COMIM *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2010; MAÇAIRA *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2011; TRENTIN *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012, ARAÚJO *et al.*, 2012, na extração de compostos lipofílicos e substâncias polares, mas, no entanto, ainda não foram encontrados trabalhos que reportem a etapa de purificação do biodiesel envolvendo CO<sub>2</sub> pressurizado.

O estudo em sistemas que envolvem glicerol (polar) e CO<sub>2</sub> (apolar) supercrítico é justificado pela possibilidade de se usar o CO<sub>2</sub> na etapa de purificação, devido à alta imiscibilidade entre esses dois componentes. Neste sentido, o CO<sub>2</sub> também pode ser utilizado na separação de fases dos produtos e reagentes na etapa pós-transesterificação.

Conforme PINTO *et al.* (2011), pelo fato do biodiesel apresentar baixa polaridade, portanto miscível em CO<sub>2</sub>, em determinadas condições de temperatura e pressão, a injeção do CO<sub>2</sub> pode provocar a separação de fase da mistura de biodiesel cru formada pelo biodiesel, glicerol, sais oriundos dos catalisadores, mono e di-acilgliceróis e auxiliar de fato no processo de purificação. Por meio deste procedimento, não somente haveria a possibilidade de obtenção de produtos de qualidade superior (biodiesel e glicerol) como, também, a eliminação de processos atualmente empregados de decantação e lavagem de biodiesel com água aquecida (ARAÚJO, 2012).

Neste contexto, o presente trabalho avalia a purificação do biodiesel cru (biodiesel + glicerol) utilizando CO<sub>2</sub> pressurizado e eliminar assim algumas etapas do processo convencional e geração de efluentes.

## 1.2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar o processo de purificação de biodiesel metílico de óleo de soja, produzido em meio alcalino homogêneo, tendo o metóxido de sódio como precursor catalítico, usando CO<sub>2</sub> pressurizado. Os objetivos específicos deste estudo são:

- Purificação do biodiesel produzido pelo método convencional (lavagem com água) pela análise do teor de ésteres, mono e di-acilglicerol, glicerol, metanol e sódio;
- Purificação do biodiesel produzido usando CO<sub>2</sub> pressurizado pela análise do teor de ésteres, mono e di-acilglicerol, glicerol, metanol e sódio;
- Emprego de métodos cromatográficos avançados, tais como cromatografia de permeação em gel (GPC) e a gás (GC) para caracterização do biodiesel produzido por alcoolize;
- Investigação da influência de fatores, como temperatura, pressão e fração mássica de CO<sub>2</sub> no processo de purificação.
- Comparação dos resultados obtidos por este método de purificação com o convencional;

### 1.3 – ESCOPO

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o biodiesel e seus métodos de produção. Na sequência um resumo sobre o comportamento de fluídos supercríticos e o equilíbrio de fases envolvendo CO<sub>2</sub>, metanol e biodiesel metílico. Por fim, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os métodos de purificação atuais.

O capítulo 3 inicia-se com a apresentação dos materiais utilizados na purificação do biodiesel cru. Em seguida apresenta-se uma descrição detalhada da unidade experimental e do procedimento adotado para a obtenção dos dados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos neste trabalho bem como a comparação destes com o método de purificação tradicional utilizado na indústria.

No capítulo 5, apresentam-se as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

### **2.1 – BIODIESEL**

Data de 31 de agosto de 1937, o depósito realizado pelo pesquisador belga Charles George Chavanne, da patente *“Procédé de transformation d’huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants”* visando a transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos em ácidos graxos de cadeia longa, descrevendo claramente na reivindicação nº 15, a idéia da utilização dos mesmos como combustível para motores de combustão interna. Nessa patente e em outro artigo posterior do mesmo autor foi descrita a transesterificação do óleo de palma africana (dendê) com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico como catalisador (DABDOUB, 2009).

Esse combustível hoje poderia ser chamado de “óleo de Chavanne” em homenagem ao autor da brilhante idéia que fez possível a rodagem do primeiro ônibus “movido a biodiesel” já em 1938, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica, mas que, no entanto, passaria a ser chamado de biodiesel, apenas a partir do artigo publicado por Wang em 1988 (DABDOUB, 2009).

A partir disto, com a diminuição dos combustíveis fósseis, o aumento de preços destes e a tendência no aumento do consumo energético mundial, tornam as fontes de energia provenientes de biomassa atrativas.

Além disso, a qualidade do meio ambiente tem sofrido alterações significativas devido à poluição do ar, mudanças climáticas e a formação de resíduos tóxicos como resultantes do uso de derivados de petróleo (ÇETINKAYA *et al.*, 2005).

Devido a isto, o desenvolvimento de combustíveis alternativos oriundos de recursos renováveis, como biomassa, tem recebido atenção em vários países e principalmente no Brasil (CUNHA *et. al.*, 2009).

Dentro deste cenário, mesmo sendo considerado um problema em alguns países, como por exemplo, a Venezuela, pela competição na produção de alimentos, o biodiesel é classificado como um combustível “ecologicamente correto”, pois é obtido de fontes renováveis de biomassa, reduz de maneira significativa a emissão

de poluentes tais como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e é praticamente livre de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns nos derivados de petróleo (STOEGLEHNER & NORODOSLAWSKY, 2009).

O biodiesel é definido pela Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012 o define como:

“combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012.”

### 2.1.1 – PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Vários pesquisadores vêm estudando extensivamente inúmeras técnicas e matérias-primas para produção do biodiesel, visando à viabilidade técnica e alta qualidade no processo empregado (ATADASHI *et al.*, 2011).

Qualquer lipídeo de origem animal ou vegetal pode ser utilizado como adequado para produção do biodiesel como, por exemplo, os fosfolipídeos. A escolha da mesma pode variar conforme a disponibilidade, custo, propriedades de armazenamento, viabilidade econômica, sendo que a mais abundante geralmente é a mais utilizada (RAMOS, 2003).

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas mais utilizadas para a produção do biodiesel são os óleos vegetais refinados. Óleos refinados podem ter um alto valor agregado, mesmo sob as melhores condições, quando comparados com os produtos derivados do petróleo. Assim, os óleos de canola e girassol são utilizados na União Européia, o óleo de palma predomina na produção de biodiesel em países tropicais, e o óleo de soja, de algodão e gorduras animais representam as principais matérias-primas nos Estados Unidos e no Brasil (PINTO, 2011).

O óleo de soja, sendo um subproduto do processamento do farelo, tornou-se líder mundial no mercado dos óleos, pois possui inúmeras aplicabilidades, além de ser matéria-prima para margarinas, maioneses, entre outros, tendo sua mais recente aplicação para a produção de biodiesel e como a única matéria-prima capaz de atender em escala de produção o mercado brasileiro (RAMOS, 2003).

Este óleo tem a sua composição em triacilgliceróis centrada em ácidos graxos insaturados. É tipicamente caracterizado pela presença dos ácidos linoleico (53 %), oleico (23 %), palmíticos (11 %), linolênico (8 %) e esteárico (4 %). Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos (PINTO, 2011).

Contudo, a utilização direta de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático devido sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade (PINTO, 2005). Essas características geram vários problemas como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol (SCHWAB, 1988).

Para contornar este problema, técnicas como a transesterificação de óleos vegetais, esterificação de ácidos graxos, biocatálise, pirólise, entre outras, têm importância estratégica para o setor energético visando tornar tais matérias-primas com as características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel.

Dentre os métodos disponíveis na produção de biodiesel, destaca-se a transesterificação, com o objetivo de reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, assim, adequando ao uso em motores do ciclo diesel. Hoje em dia, são diversas as propostas para o processo de produção de transesterificação de óleos vegetais, dentre elas temos:

- Métodos de transesterificação catalítica homogênea e heterogênea:
  - ✓ Transesterificação alcalina;
  - ✓ Transesterificação ácida;
  - ✓ Transesterificação enzimática.
- Método de transesterificação supercrítica:
  - ✓ Catalítica/não-catalítica e/ou solventes pressurizados.

A tabela 2.1 apresenta uma comparação entre essas tecnologias na produção do biodiesel.

Industrialmente o biodiesel é normalmente produzido utilizando catalisadores homogêneos alcalinos (NaOH, KOH ou alcóxido relacionado) para promover a reação de transesterificação entre um óleo vegetal e metanol. A transesterificação de triacilgliceróis por alcoóis mono-hidroxilados (metanol/etanol) pode ser descrita



como uma reação na qual um éster é transformado em outro pela mudança na posição alcóxi na presença do catalisador, como mostra a figura 2.1, onde os íons alcóxidos adicionados diretamente ao meio de reação fazem um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário.

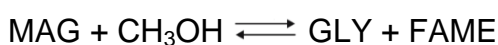
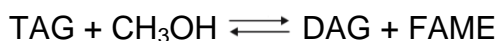
Tabela 2.1 – Comparação das diferentes tecnologias de produção de biodiesel.

Variável	Catálise Ácida	Catálise Alcalina	Catálise Enzimática	Álcool Supercrítico	Catálise Heterogênea
Tempo de Reação	Lenta	Rápida <sup>1</sup>	Lenta	Rápida <sup>2</sup>	Lenta
Temperatura de Reação	Altas	Brandas	Brandas	Muito altas <sup>3</sup>	Altas <sup>4</sup>
Razão Molar Álcool:Óleo	Elevadas	Média <sup>5</sup>	Baixas	Elevadas	Elevadas <sup>4</sup>
Teor de Ácido Graxo Livre na Matéria Graxa	Não sensível	Baixas	Não sensível	Não sensível <sup>6</sup>	Não sensível
Teor de Água na Matéria Graxa	Ausente	Ausente	Não sensível	Ausente	Não sensível
Rendimentos/Ésteres	Bom	Eficiente <sup>7</sup>	Eficiente <sup>8</sup>	Eficiente <sup>7</sup>	Bom

Fonte: ATADASHI (2011).

Este intermediário elimina uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido que irá dar origem a um diacilglicerol. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol (Ramos *et al.*, 2011).

A reação ocorre em três etapas sucessivas, formando progressivamente, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol. O esquema da reação simplificada é o seguinte:



Onde TAG = triacilgliceróis, DAG = diacilgliceróis, MAG = monoacilgliceróis, GLY = glicerol e FAME = éster metílico (SANTACESARIA, 2012).

<sup>1</sup> Comparada à catálise ácida.

<sup>2</sup> Dependendo das condições adotadas (razão molar álcool:óleo).

<sup>3</sup> Diminui com a utilização de co-solventes.

<sup>4</sup> Varia com o tipo de sólido utilizado (ácido ou alcalino).

<sup>5</sup> Bem menor que a catálise ácida, 3 a 4 vezes a relação estequiométrica.

<sup>6</sup> Se não utilizar catalisador.

<sup>7</sup> Mais eficiente em relação à catálise ácida.

<sup>8</sup> Comparada à catálise alcalina.

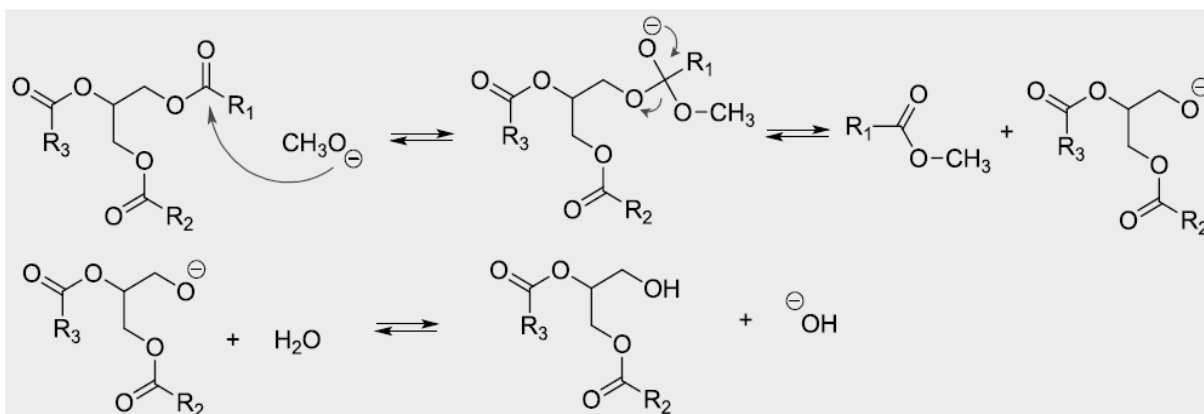


Figura 2.1 – Mecanismo de transesterificação alcalina de triacilgliceróis.  
Fonte: RAMOS *et al.*(2011).

Por se tratar de uma reação de equilíbrio esta se desloca conforme as condições da reação. Os principais fatores que afetam a transesterificação são a razão molar dos gliceróis para o álcool, catalisador, temperatura, tempo de reação, teor de água e ácido graxo livre presente no óleo (ARAÚJO, 2012). Entre outras desvantagens da catálise homogênea encontra-se a impossibilidade de reutilização dos catalisadores, favorecimento de formação de emulsões no processo de separação e diminuição da pureza da glicerina obtida devido à presença de catalisador residual nesta fase (ARZAMENDI *et al.*, 2007).

As reações com catalisadores heterogêneos apresentam notórias vantagens técnicas e ambientais sobre os homogêneos, pois não idealmente levam a formação de emulsões, favorecem etapas de separação, geram um produto mais puro que dispensa etapas posteriores de lavagem, elimina a geração de efluentes líquidos, além de favorecerem a realização de operações de recuperação e reutilização do catalisador e geração de passivos ambientais no processo. Além disso, a glicerina produzida apresenta maior pureza e recuperação facilitada. Neste sentido, substâncias de diferentes famílias como sais, óxidos, compostos lamelares, complexos, argilas, materiais poliméricos e líquidos iônicos vêm sendo testados como catalisadores na produção do biodiesel (CORDEIRO, 2008). Mas normalmente apresentam desvantagens relativas aos custos associados ao seu processo de síntese e caracterização.

Muitos trabalhos têm reportado a utilização de metanol em meio supercrítico num processo que dispensa o uso de catalisador. Na condição supercrítica uma fase homogênea da mistura no meio de reação pode ser formada como resultado da diminuição da constante dielétrica do metanol neste estado. Embora as reações

conduzidas com metanol supercrítico requeiram menores tempos de reação, apresente maior tolerância à quantidade de água presente na matéria-prima e tornem o processo de purificação do biodiesel muito mais simples, os mesmos requerem altas razões molares metanol:óleo e, ainda, são conduzidos em altas temperaturas e pressões, aumentando consideravelmente o custo de produção (SAKA e KUSDIANA, 2001).

Diante disto, vários estudos propõem o uso adicional de co-solventes tais como: propano, CO<sub>2</sub>, hexano e N<sub>2</sub> (IMAHARA et. al. 2009), para reduzir o ponto crítico da mistura e permitir que as reações possam ser conduzidas em condições mais amenas, aumentando a solubilidade mútua da mistura álcool/óleo, reduzindo as limitações de transporte, em reatores de fluxo contínuo, e aumentando a taxa de reação.

Diversas pesquisas estão atualmente em curso com a metanólise enzimática utilizando lipases para a produção de biodiesel visando superar os problemas envolvidos na recuperação e tratamento do subproduto que requer equipamentos complexos.

O uso de enzimas livres resulta em dificuldades técnicas, sendo praticamente impossível a recuperação ou reuso das mesmas, o que incrementa os custos econômicos do processo, além de promover a contaminação do produto com atividade enzimática residual (DABDOUB *et al.*, 2009).

A fim de reduzir o custo, a imobilização da enzima foi introduzida para facilitar a recuperação, reutilização e ainda melhorando a qualidade do produto obtido.

Embora a reação de transesterificação catalisada por lipase ofereça uma alternativa atraente, o uso desta tecnologia na indústria tem sido retardado, devido aos aspectos de viabilidade e alguns desafios técnicos (ATADASHI, 2011).

### 2.1.2 – POSSÍVEIS CONTAMINANTES NO BIODIESEL

Após a reação de transesterificação, na etapa de decantação, teoricamente a glicerina arrasta com ela a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol.

Porém os produtos da reação encontram-se contaminados com coprodutos desta reação. Estes podem ser os triacilgliceróis que não reagiram, metanol, catalisador, mono e diacilgliceróis, sabão, glicerina e água (FACCINI, 2008).

A concentração de glicerina residual, ou glicerina livre, no biodiesel é um importante parâmetro de sua qualidade entre outros previstos na Resolução ANP 014/2012. Embora seja pouco solúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de pequenas gotículas (BONDIOLI, 2005). Altas concentrações de glicerina no biodiesel podem acarretar problemas de estocagem, devido sua separação, como também provocar entupimento de bico injetor e emissão de aldeídos presentes nos gases da combustão do biodiesel (MITTELBAACH, 1996).

Já o metanol residual, utilizado em excesso na reação, causa a corrosão do alumínio e zinco além de diminuir o ponto de fulgor do biodiesel.

Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode intervir na acidez dos ésteres, por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Desta forma o alto teor de umidade e de ácidos graxos livres do óleo vegetal são parâmetros indesejáveis para a viabilidade do seu uso no processo de transesterificação (FACCINI, 2008).

A contaminação com sódio e potássio é oriunda dos catalisadores utilizados no processo de produção de biodiesel na forma de KOH ou NaOH, porém, ambos na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos nos motores, além disso, catalisam reações de polimerização (FACCINI, 2008).

### 2.1.3 – PROPRIEDADES E ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

Visto que a qualidade do biodiesel é um fator fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de vida de um motor a diesel é essencial garantir um produto de qualidade. Para ser aceito como combustível, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas no Brasil, pela resolução 14/2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), definindo a especificação do biodiesel (B100) a ser utilizado no Brasil, em misturas com óleo diesel em até 20% (B20). Na tabela 2.2 estão as especificações brasileiras para

serem utilizadas em testes que são a base para a definição em uma futura especificação para comercialização.

Tabela 2.2 – Especificação preliminar do biodiesel.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EM/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	380 – 2012 350 – 2013 200 – 2014	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: Resolução ANP nº 14/2012.

A especificação adotada basicamente foi similar à americana (ASTM D-6751) e a europeia (EN 14214), entretanto deixando como parâmetros livres, para serem anotados o índice de iodo (indicador do número de ligações duplas e,

portanto do nível de insaturação do biodiesel) e número de cetano (relacionado com a velocidade de ignição).

## 2.2 – PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A metodologia de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e/ou ligada, sais, sabões, água e o excesso de álcool. Assim, é necessário o emprego de etapas eficientes de limpeza do produto final para garantir a remoção total destes contaminantes, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP) para o seu uso no setor automotivo.

### 2.2.1 – PURIFICAÇÃO VIA ÚMIDA

O processo de purificação de biodiesel teve início com a utilização de água, devido a sua capacidade de solubilizar a glicerina formada como coproduto e o metanol devido ao seu uso em excesso durante a reação de transesterificação. Este método mostra-se eficiente devido à alta afinidade entre glicerol e água (YORI, 2007).

Desta forma, em um processo industrial, normalmente após a separação de fases e evaporação do metanol, a glicerina livre e o metanol residual são removidos do biodiesel através de lavagem com água, porém o teor da glicerina ligada (mono, di e tri-acilgliceróis) no biodiesel produzido pode permanecer alto (ZHOU, 2006, MAHAJAN, 2007).

Outro fator importante a ser considerado, é que quando há uma grande quantidade de sabão presente no biodiesel, à utilização da lavagem com água pode causar problemas de emulsão, onde os ácidos graxos livres bem como os ésteres metílicos de ácidos graxos formados não irão se separar da água (BERTRAN, 2005).

Teoricamente, se a água é usada para remover glicerina e substâncias alcalinas dissolvidas, considerando uma ausência de glicerídeos, não deveria ser necessária uma grande quantidade de água. Porém, na presença de glicerídeos, a adição de uma pequena quantidade de água resultaria na formação de emulsão, dificultando a separação. Particularmente quando essa operação é feita à baixa temperatura, é difícil separar a parte aquosa da emulsão (YORI, 2007).

NAKAYAMA e colaboradores (2004) descreveram uma metodologia onde foi realizada uma primeira lavagem com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), numa solução de 10 % (v/v) de água:biodiesel, com adição de 2 % (v/v) de  $H_3PO_4$  na água a 50 °C, para neutralizar o meio, impedindo a reação de hidrólise dos ésteres metílicos de ácidos graxos e consequentemente a formação de sabão. Os resultados obtidos em média para o teor de metanol foram de 0,01 % em massa, teor de sódio 19,9 mg/kg, glicerina livre de 0,01 % em massa, glicerina total 0,36 % em massa, mono, di e triacilgliceróis de 0,15, 0,07 e 0,13 % em massa, respectivamente.

Normalmente o consumo é de mais de 3 g de água por grama de biodiesel (YORI, 2007). KARAOSMANOGLU e colaboradores (1996) investigaram as etapas em uma usina de biodiesel, e concluíram que é necessário um mínimo de 3 a 5 g de água por grama de biodiesel a 50 °C para remover as impurezas do biodiesel eficientemente.

KUCEK e colaboradores (2007) apresentaram os resultados de um estudo em que uma das purificações era realizada por via úmida com a adição de 10% de água a 80 °C por três vezes, pois, o aumento da temperatura desta de 50 °C para 80 °C aumenta a superfície de contato desta em relação aos ésteres reduzindo assim o volume de água utilizada. WANG e colaboradores (2007) também realizaram purificação por via úmida no biodiesel de óleo de fritura produzido nas mesmas condições. Em ambos os trabalhos, foi possível obter um biodiesel de boa qualidade, porém, com a desvantagem de utilizar grande quantidade de água e, consequentemente, gerarem grande volume de efluentes. Os resultados obtidos para o teor de metanol foram menores de 0,5 % em massa, glicerina livre menores de 0,02 % em massa, glicerina total menores de 0,25 % em massa, mono, di e triacilgliceróis menores de 0,25, 0,20 e 0,20 % em massa, respectivamente.

A facilidade de manuseio e de acesso fez da água um reagente de grande potencial, porém, por motivos ambientais, devido ao grande volume necessário, e

também por exigência de tratamento e disposição adequada de efluente gerado, o que era solução passou a ser um problema para as usinas de biodiesel.

### 2.2.2 – PURIFICAÇÃO VIA SECA

A purificação de biodiesel por via seca vem sendo bastante aceita pelo fato de não utilizar água no processo gerando menor quantidade de efluentes. Estudos revelam que o processo de purificação pode se tornar mais rápido e não há geração de resíduos aquosos.

Vários são os adsorventes que podem ser utilizados neste processo: silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio, carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadoras, entre outros (MAHAJAN, 2007).

O silicato de magnésio tem ganhado atenção nas últimas duas décadas. Florisil<sup>®</sup>, Magnesol<sup>®</sup> e Mizukaife F1<sup>®</sup> são exemplos de alguns dos silicatos de magnésio comercialmente disponíveis. Também vem sendo testada nos últimos anos a utilização de adsorventes orgânicos, como por exemplo, a casca de arroz, por apresentar cerca de 60% de sílica e pelo fato de ser facilmente obtida como resíduo da indústria de arroz (TURKAY, 2006).

Apesar da pequena quantidade de artigos publicados sobre esse assunto, BERTRAM e colaboradores (2005), em uma de suas patentes, relataram uma série de exemplos de purificação de biodiesel empregando Magnesol<sup>®</sup>, um adsorvente sintético composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro.

Este adsorvente é utilizado para remover contaminantes tais como água, sabão, glicerina livre e glicerina ligada do biodiesel. Segundo o fornecedor, este produto apresenta em sua superfície sítios ativos que adsorvem os compostos baseados em suas polaridades e propriedades ácidas e básicas. É recomendada a utilização em batelada de 1 a 2% do adsorvente entre 70 e 80 °C por 10 a 15 min.

De acordo com referências na literatura (COOKE, 2003; KUCEK, 2007), a utilização de Magnesol<sup>®</sup> na purificação de biodiesel tem sido bem sucedida na substituição da purificação por via úmida. KUCEK e colaboradores (2007) aplicaram em amostra de biodiesel 2% de Magnesol<sup>®</sup> em batelada a 65 °C durante 20 min e



obtiveram melhores resultados quando comparado à purificação por via úmida. Os resultados obtidos em média para o teor de metanol foram de 0,6 % em massa, teor de sódio 0,48 mg/kg, glicerina livre de 0,02 % em massa, glicerina total 0,34 % em massa, mono, di e tri-acilgliceróis de 0,15, 0,06 e 0,11 % em massa, respectivamente.

A remoção da glicerina do biodiesel utilizando Sílica foi estudada por YORI e colaboradores (2007). Eles utilizaram a Sílica em leito fixo para a adsorção de glicerina em amostras de biodiesel. A Sílica (óxido de silício) é amplamente utilizada como dessecante devido ao seu alto poder de adsorção, por isso, deve-se sempre colocá-la em estufa por no mínimo 30 min para retirar toda a umidade retida do ambiente e mantê-la no dessecador antes do uso (FACCINI, 2008). Os resultados obtidos em média para o teor de metanol foram de 0,5 % em massa, teor de sódio 10,4 mg/kg, glicerina livre de 0,03 % em massa, glicerina total 0,39 % em massa, mono, di e tri-acilgliceróis de 0,16, 0,07 e 0,13 % em massa, respectivamente.

A resina de troca catiônica Amberlite BD10 DRY<sup>®</sup> já vem sendo utilizada em indústrias piloto, onde o biodiesel é purificado passando por uma coluna preenchida com esta resina. Outra resina de troca iônica que pode ser utilizada é a Purolite PD 206<sup>®</sup>. Esta é uma resina seletiva especial que foi desenvolvida para possibilitar a remoção do máximo de água residual, sais, catalisadores, glicerina e sabões do processo de purificação do biodiesel. A resina de troca iônica Purolite PD 206<sup>®</sup> é muito utilizada como dessecante e para remoção de percloratos (FACCINI, 2008).

Outro adsorvente utilizado é o Perlmax<sup>®</sup> P-175 (Harborlite do Brasil/SP) para remoção de contaminantes polares como glicerina, água e sabões. É recomendado o uso 2% deste a 65 °C por 30 min (PEDROSO, 2009).

## 2.3 – FLUÍDOS SUPERCRÍTICOS

Um fluido nas condições supercríticas é aquele que se encontra acima de sua temperatura crítica e pressão crítica, apresentando propriedades físico-químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso.

MARENTIS (1988), em estudo a respeito das características das propriedades físico-químicas do fluido supercrítico, relatou que o gás acima de sua

temperatura crítica ( $T_c$ ) quando comprimido, tem suas propriedades alteradas, quando passa a se comportar com características de gás e líquido (tabela 2.3).

O aumento da pressão, sob baixas temperaturas, aumenta substancialmente a densidade do fluido aproximando-se das características de um líquido, ou seja, aumentando o seu poder de solvatação. Porém, sob pressões acima da pressão crítica ( $P_c$ ), um aumento da temperatura, diminui a densidade do fluido, sendo esta diminuição abrandada com o aumento excessivo da pressão (PENEDO, 2007).

Tabela 2.3 – Propriedades específicas dos fluidos em diferentes estados.

<b>Propriedade Específica</b>	<b>Estado Líquido</b>	<b>Estado Supercrítico</b>	<b>Estado Vapor</b>
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	0,6 – 1,6	0,2 – 0,95	$1,3 \times 10^{-3}$
Viscosidade ( $\text{Kg/ms}$ )	0,2 – 3,0	$5,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$
Difusividade ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-2}$	0,1 – 0,4

Fonte: PINTO (2011).

Para a aplicação da tecnologia supercrítica, existe uma série de substâncias que podem ser usadas como fluido supercrítico HIERRO (1994). A Tabela 2.4 apresenta alguns exemplos de substâncias que podem ser utilizadas como fluidos supercríticos e sua respectiva temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ).

Tabela 2.4 - Alguns solventes mais utilizados como fluidos supercríticos.

<b>Substância</b>	<b><math>T_c</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>P_c</math> (bar)</b>
$\text{CO}_2$	31	72,9
Água	374	217,2
Acetona	235	46,4
Propano	97	41,9
Metanol	240	79,9
Etanol	241	60,6

Fonte: PINTO (2011).

Em meio a todos os fluidos que podem ser utilizados como solvente, o mais utilizado é o  $\text{CO}_2$ , este apresenta ponto crítico em condições relativamente brandas, temperatura crítica de  $31^{\circ}\text{C}$  e pressão crítica de 72,9 bar. Além disso, é atóxico, não inflamável, fácil de ser obtido, alta pureza, apresenta custo relativamente baixo, e facilmente separado do soluto e de fácil reciclo após o uso e despressurização (EGGERS et al. 1985; REVERCHON e OSSEO, 1994; HIERRO, 1994).

Outros gases além do CO<sub>2</sub> podem ser usados como solventes supercríticos, porém, por apresentarem custos mais elevados, toxicidade, inflamabilidade, entre outras razões, são pouco utilizados (MAUL *et al.*, 1998; ILLES *et al.*, 2000).

A utilização do CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico proporciona grande interesse como técnica na preparação de vários tipos de materiais sendo que, o uso deste no meio de reação, é dispensado o uso de solventes muitas vezes tóxicos, de difícil remoção e ao final, o solvente dióxido de carbono, como é um gás nas condições ambientes, é de fácil recuperação. Há também a possibilidade da reciclagem e reintrodução deste gás em um novo processo (TAYLOR, 1996; LEITTNER, 2000; SARBU, *et al.*, 2000).

O uso do CO<sub>2</sub> para produção e purificação de biodiesel requer um estudo preliminar do comportamento das fases do sistema a alta pressão.

## 2.4 – EQUILÍBRIO DE FASES COM ÉSTERES E ÁCIDOS GRAXOS

Vários estudos investigando o comportamento de fase de sistemas envolvendo ésteres, ácidos graxos e dióxido de carbono são relatados na literatura. Dentre eles temos:

PINTO *et al.* (2011), utilizaram o método estático sintético, mediram o equilíbrio de fases líquido-vapor de metanol, biodiesel metílico e etílico, biodiesel metílico + metanol, glicerol + metanol em dióxido de carbono numa faixa de 30 a 70 °C. Este trabalho aponta a imiscibilidade de seus componentes a baixas temperaturas e pressões elevadas tanto para o biodiesel quanto para o glicerol, sendo que, este último, apresenta uma extensa faixa de imiscibilidade a baixas temperaturas.

RUIVO *et al.* (2004), apresentaram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário oleato de metila e esqualeno em dióxido de carbono na faixa de temperatura 40 °C a 70 °C e pressão de 110 a 210 bar. Os experimentos foram realizados através do método estático sintético. Este relata que a miscibilidade do CO<sub>2</sub> aumenta conforme aumenta a concentração de oleato de metila o que não acontece em relação ao esqualeno, sendo que, o aumento da concentração deste alarga a faixa de imiscibilidade.

ARAÚJO *et al.* (2012), utilizaram o método estático sintético, para obter dados do equilíbrio de fases líquido-vapor de etanol, biodiesel etílico, biodiesel etílico + etanol, glicerol + etanol em dióxido de carbono numa faixa de 30 a 70 °C. Os resultados apresentados neste trabalho são semelhantes aos apresentados por PINTO (2011), destacando que em frações molares acima de 20% de CO<sub>2</sub> o glicerol apresenta uma alta imiscibilidade.

BHARATH *et al.* (1989, 1993), utilizaram o método de recirculação para medir dados de equilíbrio líquido-vapor de cinco sistemas binários envolvendo dióxido de carbono, triglicerídeos, etil-estereato, etil-oleato, etil-linoleato, etil-eicosapentanoato e etil-decosahexanoato, em temperaturas variando de 40 a 60 °C e pressões até 300 atm. Os autores compararam a solubilidade do CO<sub>2</sub> em ésteres de ácidos graxos de mesmo tamanho de cadeia, mas de graus de insaturação diferentes. Os resultados obtidos mostram que, para um mesmo tamanho de cadeia, a solubilidade de CO<sub>2</sub> é maior em ésteres insaturados, quando comparada àquela obtida em ésteres saturados.

Compreender o comportamento de fase desses sistemas na presença de metanol é fundamental para o desenvolvimento e otimização de processos de separação e purificação para a produção de biodiesel utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como um co-solvente. As figuras 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam uma projeção no plano P-x das medidas experimentais obtidas para o sistema CO<sub>2</sub>(1)+biodiesel metílico(2), CO<sub>2</sub>(1)+biodiesel metílico(2)+metanol(3) e CO<sub>2</sub>(1)+glicerol(2)+metanol(3).

Para cada isoterma, a região acima da curva dos pontos experimentais representa uma região de uma única fase fluida, enquanto que abaixo da curva tem-se uma região em que duas fases fluidas coexistem. Dados da figura são os reportados em alguns dos trabalhos citados anteriormente.

Na figura 2.2, a isoterma de 303,15K possui um comportamento diferente das demais, pois apresenta uma região de imiscibilidade líquido-líquido que se estende entre as frações molares de CO<sub>2</sub> de 0,8196 a 0,9887. Desta forma, para essa isoterma (303,15K) existe a ocorrência de três tipos de equilíbrio: líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). O equilíbrio trifásico LLV ocorre para uma pressão de aproximadamente 68 bar. A região abaixo da linha LLV e da curva LV é constituída por duas fases, uma líquida e outra vapor. A região que

se estende entre a linha de LLV e a curva LL é a região de imiscibilidade líquido-líquido, na qual existem duas fases líquidas distintas (PINTO, 2011).

Na Figura 2.3 é apresentada a projeção dos pontos experimentais num gráfico P-x. O comportamento de fases verificado é bastante similar ao do sistema binário  $\text{CO}_2$ +biodiesel, apresentado anteriormente. Pode-se observar que as pressões de transição são ainda menores que o sistema ternário RM (1:3), ou seja, o aumento na concentração de metanol diminui a pressão de transição de fases, aumentando a região de sistema monofásico e diminuindo a região de sistema bifásico (PINTO, 2011).

Como pode ser observado na Figura 2.4, a presença de glicerol provoca uma região de imiscibilidade líquido-líquido.

Para sistemas envolvendo glicerol, foram observadas imiscibilidade numa extensa faixa da composição molar para todas as isotermas estudadas quando o dióxido de carbono é presente no meio (PINTO, 2011).

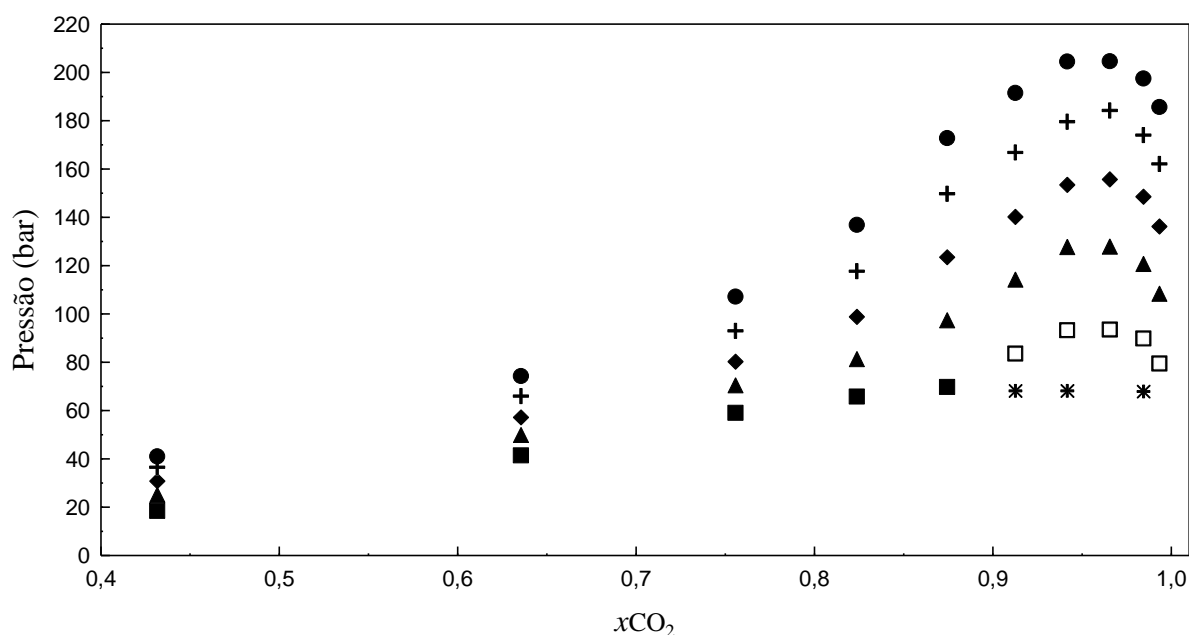


Figura 2.2 – Diagrama pressão-composição do sistema  $\{\text{CO}_2(1) + \text{biodiesel}(2)\}$  para  $T = 303,15 \text{ K}$  (■, ELV; □, ELL; \*, ELLV);  $313,15 \text{ K}$  (▲, ELV);  $323,15 \text{ K}$  (◆, ELV);  $333,15 \text{ K}$  (+, ELV) e  $343,15 \text{ K}$  (●, ELV).  
Fonte: PINTO (2011).

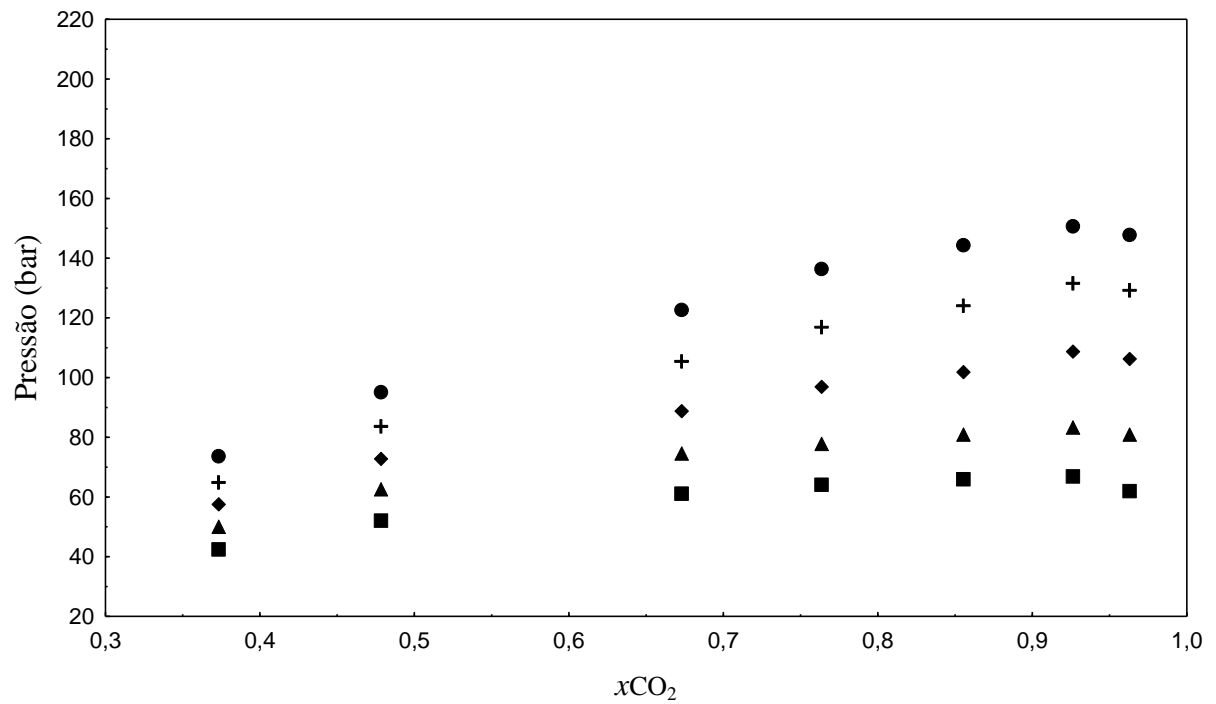


Figura 2.3 – Diagrama de pressão-composição do sistema  $CO_2(1)$ +biodiesel metílico(2)+metanol(3) RM (1:8) para  $T = 303,15\text{ K}$  (■, ELV);  $313,15\text{ K}$  (▲, ELV);  $323,15\text{ K}$  (◆, ELV);  $333,15\text{ K}$  (+, ELV) e  $343,15\text{ K}$  (●, ELV). Fonte: PINTO (2011).

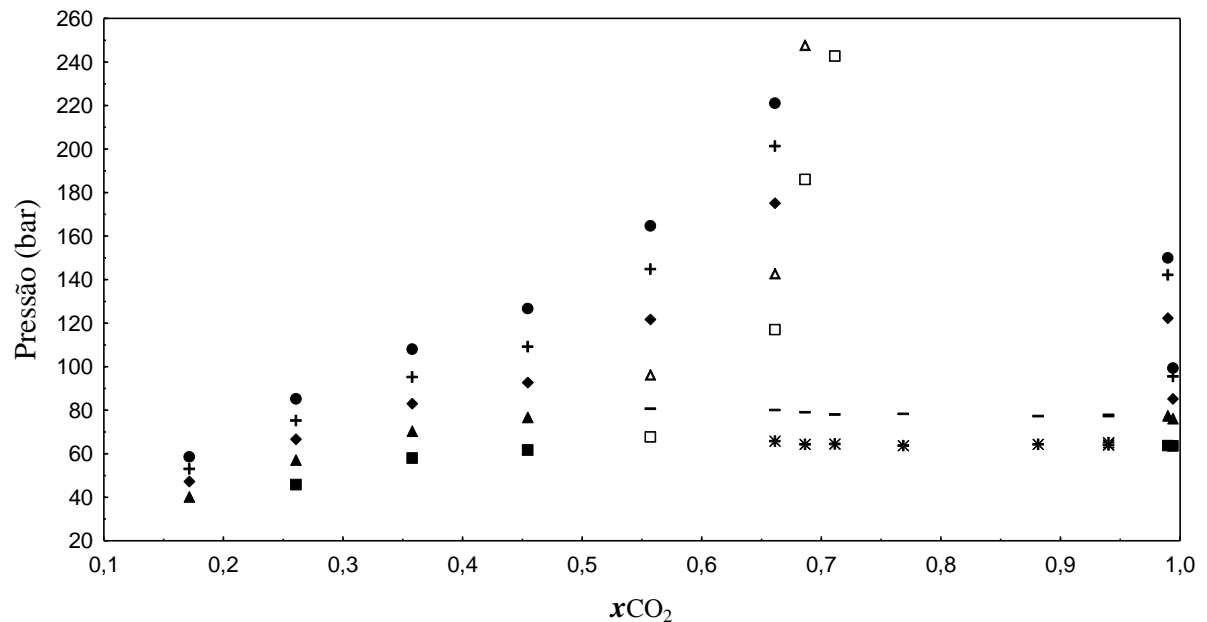


Figura 2.4 – Diagrama de pressão-composição do sistema  $CO_2(1)$  + glicerol(2) + metanol(3) (RM 1:12) para  $T = 303,15\text{ K}$  (■, ELV; □, ELL; \*, ELLV);  $313,15\text{ K}$  (▲, ELV; Δ, ELL; —, ELLV);  $323,15\text{ K}$  (◆, ELV);  $333,15\text{ K}$  (+, ELV) e  $343,15\text{ K}$  (●, ELV). Fonte: PINTO (2011).

## 2.5 – CONSIDERAÇÕES

O Brasil vem se destacando na produção de biodiesel, estando entre os cinco maiores produtores mundiais e tem realizado vários estudos com o objetivo de diminuir os custos no processo de obtenção do mesmo, visto que a maioria da produção é baseada na transesterificação alcalina em meio homogêneo, com purificação por via úmida, sendo esta onerosa e complexa, particularmente em termos ambientais.

Em relação às metodologias para medidas experimentais a altas pressões, pode-se considerar que elas são complementares, de forma que não há uma metodologia que satisfaça todas as necessidades. Há, porém, indicações de que uma determinada metodologia seja mais adequada para determinados casos específicos.

Em se tratando de processo de purificação do biodiesel, todos os reportados na literatura, na sua grande maioria, são eficientes, tendo ótimos resultados, mas apresentam custo elevado tanto para obtenção de equipamentos, quanto para tratamento e reutilização de adsorventes.

Da mesma forma, até o momento, não foram localizados trabalhos na literatura que reportem a utilização de CO<sub>2</sub> em altas pressões como processo de purificação de biodiesel metílico de óleo de soja. Desta forma, os dados experimentais obtidos neste trabalho são inéditos na literatura.

### ***CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL***

---

#### **3.1 – MATERIAIS**

Foi utilizado óleo de soja comercial refinado (Imcopa<sup>®</sup>), hidróxido de sódio P.A. (NaOH), metanol P.A. (99,5%) (ambos da Vetec<sup>®</sup>) e dióxido de carbono (99,5% de pureza na fase líquida - White Martins S/A). Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico.

#### **3.2 – MÉTODOS**

##### **3.2.1 – PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

O biodiesel foi produzido por metanólise de óleo de soja, nas condições de razão molar óleo:álcool de 1:12 a 65 °C, por 1h, com agitação de 500 rpm e 0,5 % de NaOH para geração do alcóxido correspondente (KUCEK, 2004).

A reação de produção do biodiesel metílico foi igual para os dois métodos de purificação.

##### **3.2.2 – MÉTODO DE PURIFICAÇÃO CONVENCIONAL (VIA ÚMIDA)**

Após a reação de produção do biodiesel, o excesso de metanol foi removido por rota-evaporação, e os monoésteres produzidos foram separados por decantação (KUCEK, 2004).

Posteriormente, os ésteres produzidos foram purificados para a eliminação de eventuais resíduos de conversão parcial, umidade, resíduos de ácidos graxos livres, sabões e álcool. Para isto, foi realizada a lavagem do biodiesel com água



ultrapura quente (80°C) na proporção de 10% (v/v) por duas vezes, e adicionou-se 2% (m/m) de um adsorvente sólido comercial (Perlimax<sup>®</sup>) com agitação por 30 min a 65°C, para garantir uma melhor eficiência no processo de purificação (KUCEK, 2004). Em seguida o material foi filtrado para remoção do adsorvente sólido e o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro (SAAD, 2005).

Logo após a secagem do biodiesel, o mesmo foi acondicionado em frasco âmbar e conservado em ambiente refrigerado para posterior análise.

### 3.2.3 – MÉTODO DE PURIFICAÇÃO COM CO<sub>2</sub> EM ALTAS PRESSÕES

Após a reação de produção do biodiesel, foi injetada na célula de alta pressão amostra deste e, após a injeção da fração mássica de CO<sub>2</sub> desejada, ajustou-se a pressão e temperatura desejada. Agitou-se a amostra por cerca de 15 min. (200 rpm) para homogeneização e deixou-se 15 min. em repouso. Em seguida, sem despressurizar, retirou-se amostra da fase superior e acondicionou-se em frasco âmbar e a mesma, foi conservada em ambiente refrigerado para posterior análise.

### 3.2.4 – QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS, MONO, DI E TRI-ACILGLICERÓIS E GLICEROL LIVRE.

Inicialmente estes foram analisados qualitativamente por cromatografia em camada delgada (CCD), sendo utilizado como eluente éter de petróleo: éter etílico 9:1 e cromatoplasas AL TLC de sílica gel 60 (Merck<sup>®</sup>) reveladas com I<sub>2</sub> sublimado. Para comparação foram utilizados padrões de ésteres metílicos de óleo de soja e óleo de soja refinado (SILVA, 2009).

Posteriormente, de forma quantitativa, foram analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC), do CEPESQ na UFPR, conectado ao sistema operacional Windows NT, em um aparelho Waters modelo 1515, provido de um detector de índice de refração Waters 2414. Foram utilizadas duas colunas Progel –

TSK (1000 e 2000 HXL, 30 cm x 7,8 mm) em série, mantidas a 40 °C e eluídas com tetra-hidrofurano (THF) a uma vazão de 0,8 mL/min (CORDEIRO, 2008).

As análises foram efetuadas por padronização externa, figura 3.1, com base em soluções de triacilglicerol (1,2,3-tri-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol ou trioleína), diacilglicerol (1,3-di-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol ou dioleína), monoacilglicerol (1-mono-[(cis)-9-octadecenoil]-rac-glicerol ou monooleína), ésteres metílicos dos mesmos ácidos descritos (Sigma-Aldrich, grau de pureza de 99%), e glicerina (propano-1,2,3-triol – Carlo Erba, grau de pureza de 99%), nas concentrações de 10,00 a 0,02 mg/mL, sendo este o limite mínimo de detecção do equipamento (CORDEIRO, 2008).

O volume de injeção, tanto para os padrões quanto para as amostras foram de 20  $\mu$ L.

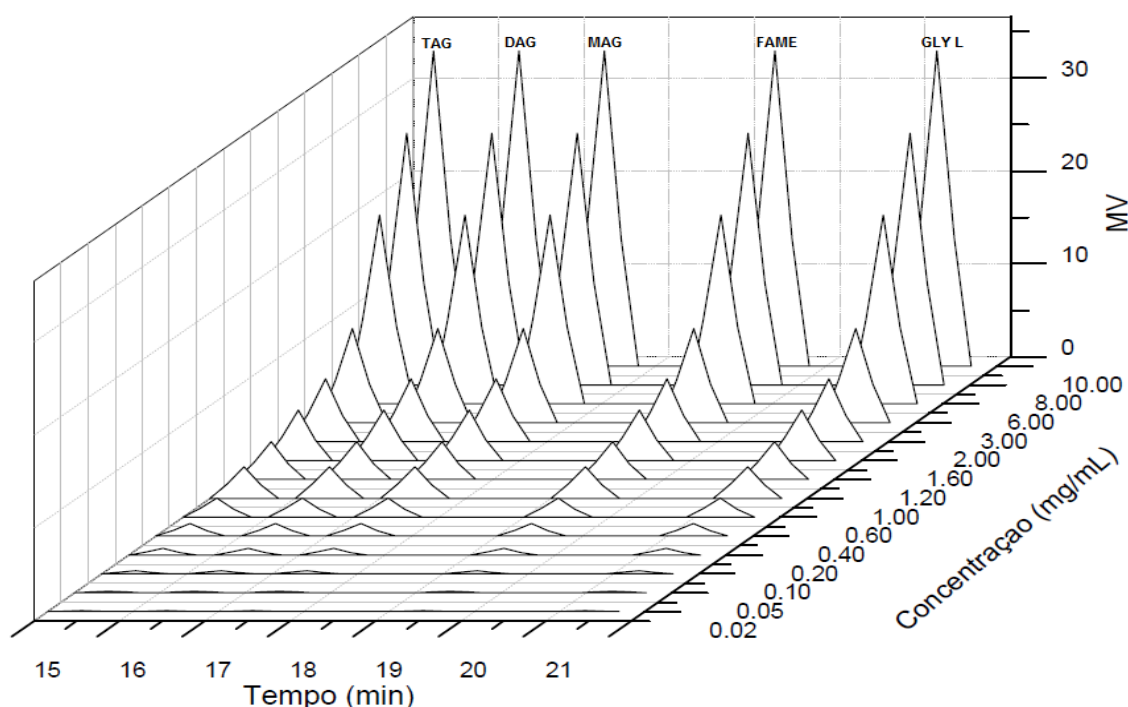


Figura 3.1 – Cromatograma dos padrões utilizados em GPC para caracterização e quantificação dos tri, di e mono-acilgliceróis, ésteres metílicos e glicerol livre.

### 3.2.5 - QUANTIFICAÇÃO DO METANOL

A quantificação do metanol foi realizada por cromatografia a gás (GC), conectada ao sistema operacional Windows XP, em um aparelho Shimadzu GC-14B, injetor Split/split less, provido de um detector de ionização em chamas (FID). Foi utilizada uma coluna capilar HP-INNOWAX 30 m x 0,53 mm x 1µm, com temperatura do injetor a 260 °C e do detector a 270 °C.

Iniciou-se a temperatura da coluna a 80 °C por 2 minutos, seguido do aquecimento de 10 °C por minuto até 260 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. Gases: Ar sintético, Hidrogênio e Nitrogênio (gás de arraste), com vazão de 2 mL/min. Volume de injeção de 2 µL (CARVALHO, 2008).

As análises foram efetuadas por padronização de aproximadamente 300 mg de metanol posteriormente transferido para balão volumétrico de 5 mL. Adicionou-se 500 µL de pentanol e completou-se o volume com heptano (Sigma-Aldrich, grau de pureza de 99%). O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras (CARVALHO, 2008).

### 3.2.6 – QUANTIFICAÇÃO DE SÓDIO

Para se avaliar a concentração do elemento sódio no biodiesel proveniente do catalisador, foram retiradas amostras antes e após as purificações e realizadas análises de fotometria de chama. Foram analisadas amostras do melhor resultado, intermediário e o pior para glicerol.

Para se determinar o conteúdo de sódio restante no biodiesel metílico, foi preparada uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, sendo esta a concentração máxima recomendada para se evitar danos ao aparelho. Essa solução foi utilizada tanto na lavagem quanto para dissolução das amostras. Já para a calibração do aparelho, foram preparados cinco padrões de NaCl P.A. (Vetec®), nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 ppm, a fim de se validar as leituras do aparelho (SILVA, 2009).

Ambas as análises foram realizadas em um fotômetro de chama AJMicronal® B462, com resolução 0-100 ppm/±0,01 para sódio, operando com gás liquefeito de petróleo na pressão de 0,7 bar para a geração da chama, com consumo de 6,0 mL/min.

### 3.2.7 – TEOR DE GLICEROL TOTAL

Para determinar o teor de glicerol total, foi realizado cálculo estequiométrico com base nos resultados obtidos para mono-di-triacilglicerol, oriundos da reação incompleta destes no processo de produção do biodiesel, figura 2.1, e com base nas massas moleculares médias de  $885,4600 \text{ g.mol}^{-1}$  para triacilglicerol,  $530,9375 \text{ g.mol}^{-1}$  para diacilglicerol,  $356,5384 \text{ g.mol}^{-1}$  para monoacilglicerol e  $92,0776 \text{ g.mol}^{-1}$  para glicerol, obtidas na literatura (RAMOS, 2003; SILVA, 2009) e posterior soma dos valores de glicerol obtidos numa provável conversão com os de glicerol livre.

### 3.3 – DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

O novo método de purificação proposto neste trabalho foi conduzido em uma célula de volume variável com visualização, baseado no método estático analítico com algumas modificações, onde a unidade utilizada é similar àquelas descritas por PINTO (2011), ARAÚJO (2012) e CORAZZA (2002).

A figura 3.2 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental construído, o qual consiste basicamente dos seguintes itens e respectivas funções.

Em seguida é feita uma descrição detalhada de cada componente do aparato experimental:

Cilindro de  $\text{CO}_2$  – para armazenamento do solvente empregado nos ensaios;

Banho de Água Circulante – empregado para manter a temperatura no cilindro da bomba seringa constante;

Bomba Seringa – modelo 260D da marca ISCO. É necessária para medir a massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente e que sirva para manipular a pressão do sistema. Este tipo de bomba encaixa perfeitamente no contexto, pois possuem cilindro interno conectado a um esquema de controle automático de fluxo de pressão. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de água circulante;

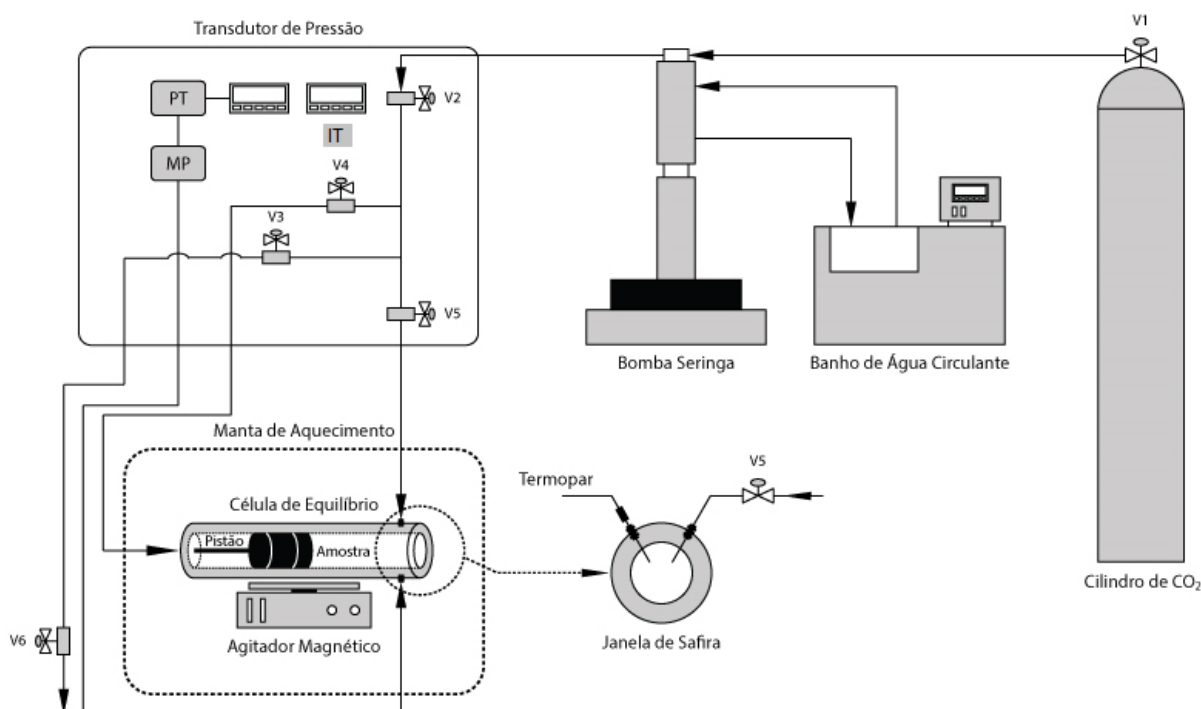


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado neste processo de purificação.

**Célula de Equilíbrio ou Alta Pressão** – consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 27 mL, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A célula de equilíbrio utilizada neste trabalho possui duas entradas superiores: uma para conexão do termopar (ST) e outra para conexão da linha de alimentação (V6); uma entrada lateral onde é fixada uma janela de safira (JS) e entrada frontal (janela frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V4);

**Pistão** – o pistão possui dois anéis de buna N90 que permitem seu deslizamento no interior da célula (pressurizando ou despressurizando) ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra);

**Janela Safira** – a célula possui duas janelas de safira, sendo uma frontal ( $d = 25,4$  mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral ( $d = 15,87$  mm e espessura = 4,76 mm) para a entrada de luz;

**Camisa de aquecimento (linha pontilhada)** – sistema de aquecimento da célula, esta camisa adaptada envolve a célula, nela existem resistências que promovem o aquecimento e controle de temperatura. O acionamento e controle de temperatura ocorre através de um indicador e controlador digital NOVUS N480D.

Indicador de Temperatura (IT) – é um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo K e um indicador de temperatura marca COELMATIC modelo HW4200. Utilizado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula;

Transdutor de Pressão (TP) – modelo LD 301 da marca Smar com precisão de  $\pm 0,03$  MPa. O transdutor é conectado a linha proveniente da bomba para verificar a pressão real do sistema;

Medidor de pressão (MP) – marca NOVUS modelo N1500. Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe sinal digital do TP, indicando a pressão da linha. Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador, são alimentados em corrente contínua entre 12 e 30 V.

Agitador magnético – o sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, é inserida dentro da célula uma barra magnética (“peixinho”) acionada pelo agitador magnético inserido logo abaixo da camisa de aquecimento;

V1 – Válvula de esfera – quando aberta permite o fluxo do solvente do cilindro para a bomba seringa;

V2 – Válvula de esfera – serve para isolar o sistema da bomba seringa;

Válvula de Via Única. A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro do solvente e a bomba, após a válvula V1, com finalidade de evitar que pressões elevadas sejam aplicadas na cabeça do cilindro de armazenamento do solvente durante o experimento;

V3 – Válvula tipo agulha – usada para descarga do solvente (purga);

V4 – Válvula tipo agulha – permite uma abertura gradual e, consequentemente, uma regulação do fluxo de solvente que serve para empurrar o pistão regulando a pressão;

V5 – Válvula de alimentação do tipo agulha – permite uma abertura gradual e, consequentemente, uma regulação do fluxo de solvente alimentando à célula;

V6 – Válvula de Via Única – essencial neste trabalho, tem como função permitir o fluxo em apenas um sentido minimizando os efeitos de perda da pressão interna (maior) para a externa (menor), permitindo assim, a retirada da amostra sem provocar a perturbação do sistema em equilíbrio.

### 3.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental empregado neste trabalho é método estático analítico, amplamente descrito na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2000; NDIAYE *et al.*, 2001; DARIVA *et al.*, 2001; CORAZZA *et al.*, 2003; FERREIRA, 2010; PINTO, 2011).

Métodos estáticos de medição são caracterizados pelo fato do sistema ser fechado, subdividem-se em dois tipos: o analítico, no qual são retiradas amostras para análise da composição das fases em equilíbrio; e o sintético em que as composições das fases devem ser medidas indiretamente, pois não há retirada de amostras do sistema. No método estático analítico utilizado fora modificado no que diz respeito à retirada de amostras, pois fora retirada amostras de uma das fases, a mais leve (superior) do sistema (bifásico) para análise e não todas as fases como descreve o modelo.

O procedimento consiste em:

- I. Preparo da amostra (produção de biodiesel cru);
- II. Preparo do sistema (solvente orgânico + soluto);
- III. Carregamento da célula de equilíbrio com a mistura orgânica e o fluido pressurizado;
- IV. Ajuste da temperatura;
- V. Formação de fases do sistema (através da pressurização);
- VI. Retirada da amostra para análise;

#### I. Preparo da amostra (produção do biodiesel cru)

A produção de amostras de biodiesel cru foram realizadas por metanólise de óleo de soja, nas condições de razão molar óleo:álcool de 1:12 a 65 °C com agitação de 500 rpm e 0,5 % de NaOH e 1 h de reação.

#### II. Preparo do sistema (solvente + soluto)

No preparo de um sistema (CO<sub>2</sub> + biodiesel cru), onde o CO<sub>2</sub> é considerado o solvente e o soluto o biodiesel cru. A preparação consiste na pesagem de biodiesel cru, conforme demonstrado na tabela 3.1. Na pesagem dos compostos foi

utilizada uma balança de precisão da marca Bioprecisa (modelo FA2104N), com precisão de 0,0001g.

Para a obtenção da fração mássica de CO<sub>2</sub> (solvente) uma pressão de 10 MPa e temperatura de 288,15 K foram fixadas na bomba seringa. Nessas condições o CO<sub>2</sub> permanece em estado líquido, e pode ter o seu deslocamento de volume medido através do controlador da bomba seringa. Através da medida do volume de CO<sub>2</sub> deslocado e de posse de sua densidade nas condições descritas - 0,8908 g.cm<sup>3</sup>, a massa de CO<sub>2</sub> pode ser determinada com uma margem de incerteza de  $\pm 0,005$  g.

Tabela 3.1 – Fração mássica de biodiesel e CO<sub>2</sub> utilizadas nos experimentos.

Peso (g)	Volume (mL)	Fração Mássica Biodiesel	Fração Mássica de CO <sub>2</sub>
6,00	~7,50	0,50	0,50
7,50	~9,40	0,65	0,35
8,00	~10,00	0,80	0,20

### III. Carregamento da célula de equilíbrio

Nesta etapa, o objetivo é carregar a célula de equilíbrio (a qual conta com uma barra magnética) com uma composição conhecida do sistema em estudo (por exemplo, CO<sub>2</sub> + biodiesel cru). Com o objetivo de estudar as transições de fase para um sistema contendo uma composição mássica ( $w_i$ ) de 20% de CO<sub>2</sub> e 80% de biodiesel cru, deve-se proceder com a pesagem de 8,00 g de biodiesel cru e injetar na célula de equilíbrio. Para o CO<sub>2</sub>, deve-se fixar a pressão e temperatura na BS e conferir um descolamento de 2,25 ml (2,00 g).

### IV. Ajuste da temperatura

A temperatura é medida com auxílio de um termopar inserido na célula de equilíbrio e a equalização da temperatura é feita pela camisa de aquecimento com uma precisão de 0,5 K. O ajuste das temperaturas é realizado de acordo com a metodologia aplicada, nesse trabalho três temperaturas foram investigadas: ambiente (297,15), 310,15 K e 323,15 K, nesta sequência ascendente.

### V. Formação de fases do sistema (através da pressurização)



Após carregar a célula com a composição pré-determinada da solução (solvente + soluto) e a especificação da temperatura que se deseja investigar, a unidade de equilíbrio é submetida à pressurização pela bomba seringa, com agitação de 200 rpm por 15 min para homogeneização da amostra, após, inicia-se o repouso por 15 min, de modo a formar 2 fases (biodiesel+glicerol). A formação das fases do sistema em equilíbrio (líquido-líquido), causada pela imiscibilidade do  $\text{CO}_2$  e glicerol, é observada através da janela frontal de safira.

A Figura 3.3 mostra o sistema biodiesel cru+ $\text{CO}_2$  em duas condições de processos, sendo elas:  $T = 323,15 \text{ K}$ ,  $P = 12,00 \text{ MPa}$  e  $w = 0,50$  para a figura 3.3 A e  $T = 297,15 \text{ K}$ ,  $P = 12,00 \text{ MPa}$  e  $w = 0,20$  para a figura 3.3 B.

#### VI. Retirada das amostras para análise

Para evitar a perturbação do equilíbrio durante a coleta das amostras uma válvula de via única (V6) é empregada. As válvulas V2 e V4 são fechadas, enquanto V5 é aberta. A válvula V3 é então vagarosamente aberta, permitindo uma amostragem eficiente da fase superior (biodiesel), livre de  $\text{CO}_2$ , pois este é de fácil separação, pois é gás a temperatura ambiente.

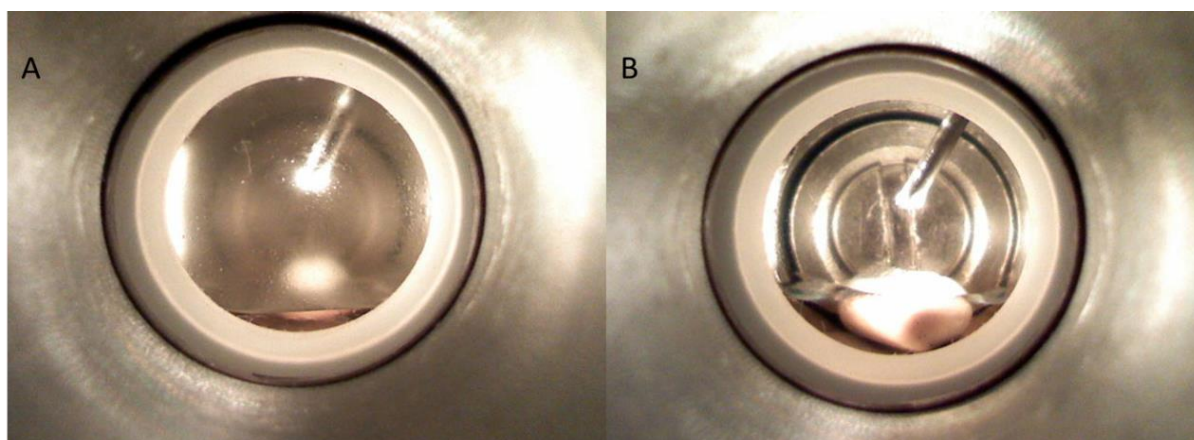


Figura 3.3 – Sistema binário (biodiesel+glicerol). Em A – pior condição de separação e B – melhor condição.

### 3.5 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA E BIODIESEL PRODUZIDO

Para a realização deste trabalho foi escolhido óleo de soja refinado, pois o mesmo é o mais utilizado na produção de biodiesel no Brasil e que em escala de produção atende a essa demanda.

O óleo de soja utilizado como matéria-prima na síntese do biodiesel foi o de uso comercial (Imcopa<sup>®</sup>), sendo assim, apresenta um alto grau de pureza, conforme mostra tabela 3.2, esses dados foram fornecido pelo fabricante Imcopa<sup>®</sup>.

Tabela 3.2 – Caracterização do óleo de soja - resultados fornecidos pela empresa.

<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados</b>	<b>Unidades</b>	<b>Métodos</b>
Índice de iodo	130	Cg I <sub>2</sub> /g	Cd 1d – 92
Fósforo	0,55	ppm	Ca 12 – 55
Densidade	0,921	Kg/m <sup>3</sup>	To 1a – 64
Índice de refração a 40 °C	1,469	-	Cc7 – 25
Umidade	0,03	%	Ca 2c – 25
Acidez	0,034	%	Ca 5a – 40
Índice de acidez	0,067	Mg KOH/g	Ca 5a – 40
Sabão	0,00	ppm	Cc 17 – 95 e Cd 3e – 02
Índice de peróxido	0,60	mEqO <sub>2</sub> /kg	Cd 8 – 53
Cor lovibond (amarelo)	7	uam	Cc 13b – 45
Cor lovibond (vermelho)	0,7	uver	Cc 13b – 45
Cor	Característico	Característico	-
Odor	Característico	Característico	-
Sabor	Caract., sem ranço.	Caract. do cereal de origem	-
Aparência	Líquido e límpido	Límpido e isento de sedimentos	-

Como mostrado na tabela 3.2, o óleo de soja utilizado estão de acordo com a Resolução RCD 270/05 da ANVISA com as características mínimas de qualidade que devem obedecer aos óleos e gorduras.

As composições quantitativas dos ácidos graxos no biodiesel produzido podem ser vistos na tabela 3.3 realizada no CEPESQ, em um cromatógrafo a gás, Varian, modelo 450-GC, provido de um detector de ionização em chamas (FID), e a análise foi realizada nas seguintes condições: injetor a 315 °C, programação de temperatura em 100 °C por 1 min, seguido de rampa de aquecimento de 10 °C/min até 200 °C por 2 min e então 260 °C por mais 2 min. O detector de massas, Varian modelo 320-MS, foi operado em Q1 na faixa de 32-380 e coluna VF-5MS (30 m x 0,25 mm). Os padrões dos ácidos graxos utilizados são da Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%.

Tabela 3.3 – Composição quantitativa do biodiesel e óleo de soja.

Ácido Graxo	No. C/Insaturação	Percentual (%)
Linolênico (C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> )	18:3	14,98
Linoleico (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	18:2	45,97
Oleico (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	18:1	23,70
Esteárico (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	18:0	5,00
Palmítico (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	16:0	10,35

### 3.6 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

#### 3.6.1 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO

As variáveis utilizadas nos experimentos de purificação foram: temperatura (T), pressão (P) e fração mássica de CO<sub>2</sub> (w). Estas variáveis foram analisadas segundo um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. Os níveis analisados para cada variável são descritos na tabela 3.4.

No processo de purificação, a temperatura, pressão e fração mássica de CO<sub>2</sub> foram escolhidas com base no estudo dos dados de equilíbrio de fases entre os sistemas binários CO<sub>2</sub>+metanol, CO<sub>2</sub>+biodiesel e ternários CO<sub>2</sub>+biodiesel+metanol, CO<sub>2</sub>+glicerol+metanol realizados por PINTO (2011), onde este trabalhou com fração molar de CO<sub>2</sub> e, quando transformada para fração mássica de CO<sub>2</sub>, a mesma recai

sobre a região de imiscibilidade líquido-líquido. Observa-se que a região de imiscibilidade ocorre em temperaturas abaixo dos 323,15 K e no limite de pressão entre 6,0 e 12,0 MPa (faixa de fração mássica de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas).

Tabela 3.4 – Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup> (dois níveis e três variáveis) com triplicata do ponto central para purificação de biodiesel cru com CO<sub>2</sub> pressurizado.

Variáveis	Nível Inferior (-1)	Ponto Central (0)	Nível Superior (+1)
<b>T (K)</b>	297,15	310,15	323,15
<b>P (MPa)</b>	6,00	9,00	12,00
<b>W (CO<sub>2</sub>)</b>	0,20	0,35	0,50

A partir destes limites foi possível realizar a montagem da matriz de planejamento, segundo suas variáveis reais e escalonadas (entre parênteses) para este processo de purificação (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 – Matriz de planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Experimentos	T (K)	P (MPa)	w (CO <sub>2</sub> )
1	297,15 (-1)	6,00 (-1)	0,20 (-1)
2	297,15 (-1)	6,00 (-1)	0,50 (+1)
3	297,15 (-1)	12,00 (+1)	0,20 (-1)
4	297,15 (-1)	12,00 (+1)	0,50 (+1)
5	310,15 (0)	9,00 (0)	0,35 (0)
6	323,15 (+1)	6,00 (-1)	0,20 (-1)
7	323,15 (+1)	6,00 (-1)	0,50 (+1)
8	323,15 (+1)	12,00 (+1)	0,20 (-1)
9	323,15 (+1)	12,00 (+1)	0,50 (+1)

O experimento 5 corresponde ao ponto central (níveis zero) definido pelo planejamento. Apesar de o ponto central ter uma função importante na verificação de uma possível curvatura da resposta e, conseqüentemente, na determinação dos erros experimentais, todos os experimentos foram realizados em triplicata, para uma melhor validação deste trabalho.

Os resultados obtidos a partir desses experimentos possibilitaram o cálculo das médias, desvio padrão e influência das variáveis dos experimentos em estudo.

### 3.6.2 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO

Para o tratamento estatístico dos resultados dos experimentos realizados em triplicata e em ordem aleatória, bem como a avaliação estatística dos efeitos principais e de interação, foi utilizado o programa STATISTICA.

#### 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho para o processo de purificação do biodiesel metílico de óleo de soja com CO<sub>2</sub> pressurizado. O biodiesel cru é uma mistura de ésteres metílicos, mono, di e tri-acilgliceróis, metanol, glicerol, água e catalisador. Os compostos analisados são mostrados na tabela 4.1, com seus respectivos limites especificados na resolução 014/2012 da ANP.

Tabela 4.1 – Dados analisados neste trabalho.

Característica	Unidade	Límite
Teor de éster, mín	% massa	96,50
Sódio, máx.	mg/kg	5,00
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol, máx.	% massa	0,20

Os teores de ésteres foram analisados para comprovar que o biodiesel metílico produzido está de acordo com a legislação vigente para validação dos resultados aqui apresentados e mostra que a reação de transesterificação alcalina do óleo de soja adotada pela indústria permanece eficiente, mesmo com suas desvantagens.

#### 4.1 – VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Para verificar a reprodutibilidade e a confiabilidade da unidade experimental, testes preliminares foram realizados. Esses testes constituíram na reprodução de alguns experimentos do planejamento fatorial.

## 4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS PRODUZIDOS

### 4.2.1 – PURIFICAÇÃO CONVENCIONAL

Foram realizados nove ensaios com réplicas totalizando dezoito amostras, as médias das respostas obtidas em teor de ésteres alquílicos, glicerol livre e total, mono, di e triacilgliceróis são apresentados na tabela 4.2.

De posse dos resultados para TAG, DAG, MAG, FAME, GLY, GLY T e MeOH, demonstrados na tabela 4.2 e, de acordo com os valores apresentados na tabela 4.1, verifica-se que todas as amostras realizadas estão dentro dos limites estabelecidos na resolução ANP nº 14/2012.

As figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, representam os diagramas de barras com os erros máximos e mínimos para os teores de TAG, DAG, MAG, FAME, GLY, GLY T, MeOH e sódio.

Para o triacilglicerol a Figura 4.1 mostra que não foram encontrados traços deste, o que indica que houve conversão completa deste na etapa de produção do biodiesel.

Nas Figuras 4.2 e 4.3, observa-se que em todos os experimentos, os teores de diacilglicerol e monoacilglicerol, encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Estes são oriundos de uma reação incompleta na etapa de produção do biodiesel.

Para os teores de ésteres metílicos, observa-se na Figura 4.4 que, todos os experimentos encontram-se acima do limite mínimo estabelecido pela ANP, o que demonstra que a transesterificação alcalina em meio homogêneo apresenta-se eficiente no processo de conversão.

Para os teores de glicerol livre e total, as Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os resultados obtidos, Observa-se que a afinidade entre a água e o glicerol livre proporciona a eliminação completa deste nos ésteres. Já para o glicerol total, calculado por estequiometria, com base nos teores de TAG, DAG e MAG numa provável conversão, apresentaram traços muito pequenos.

Tabela 4.2 – Médias dos experimentos realizados com purificação convencional com desvio padrão.

Exp.	TAG (% Massa)	$\sigma$ (% Massa)	DAG (% Massa)	$\sigma$ (% Massa)	MAG (% Massa)	$\sigma$ (% Massa)	FAME (% Massa)	$\sigma$ (% Massa)	GLY (% Massa)	$\sigma$ (% Massa)	GLY TOTAL (% Massa)	$\sigma^*$ (% Massa)	MeOH (% Massa)	$\sigma$ (% Massa)
1	0,000	0,000	0,092	0,003	0,736	0,005	99,171	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,001
2	0,000	0,000	0,091	0,003	0,745	0,001	99,162	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,003
3	0,000	0,000	0,092	0,002	0,730	0,009	99,177	0,011	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,001
4	0,000	0,000	0,092	0,001	0,729	0,000	99,178	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,004
5	0,000	0,000	0,092	0,002	0,736	0,001	99,171	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,016	0,004
6	0,000	0,000	0,092	0,002	0,730	0,001	99,177	0,003	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,001
7	0,000	0,000	0,091	0,000	0,730	0,003	99,177	0,003	0,000	0,000	0,002	0,000	0,016	0,002
8	0,000	0,000	0,092	0,003	0,726	0,002	99,181	0,005	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,001
9	0,000	0,000	0,092	0,001	0,735	0,006	99,023	0,219	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,001

Obs.: TAG – triacilglicerol, DAG – diacilglicerol, MAG – monoacilglicerol, FAME – éster metílico, GLY – glicerol, GLY T – glicerol total, MeOH – metanol e  $\sigma$  – desvio padrão.

\* Desvio padrão inferiores ao número de casas decimais aqui representadas.



No diagrama para o teor de metanol residual, (Figura 4.7), observa-se uma oscilação no teor deste. Apesar de estar dentro do limite estabelecido pela ANP, à remoção por evaporação deste nem sempre é eficaz e, o mesmo acontece quando é removido pela lavagem com água e/ou pelo uso de adsorvente.

A Figura 4.8 apresenta os resultados obtidos para o teor de sódio presentes nas amostras analisadas, antes e o depois da purificação, (Tabela 4.3), nota-se que a remoção de praticamente todo o conteúdo de sódio após o processo de purificação convencional.

Tabela 4.3 – Teor de sódio (Na) antes e após a purificação por lavagem com água.

Teor de GLY (% Massa)	Teor de Na (mg/kg)	$\sigma$ (mg/kg)
0,00	22	0,10
	0,00	0,00

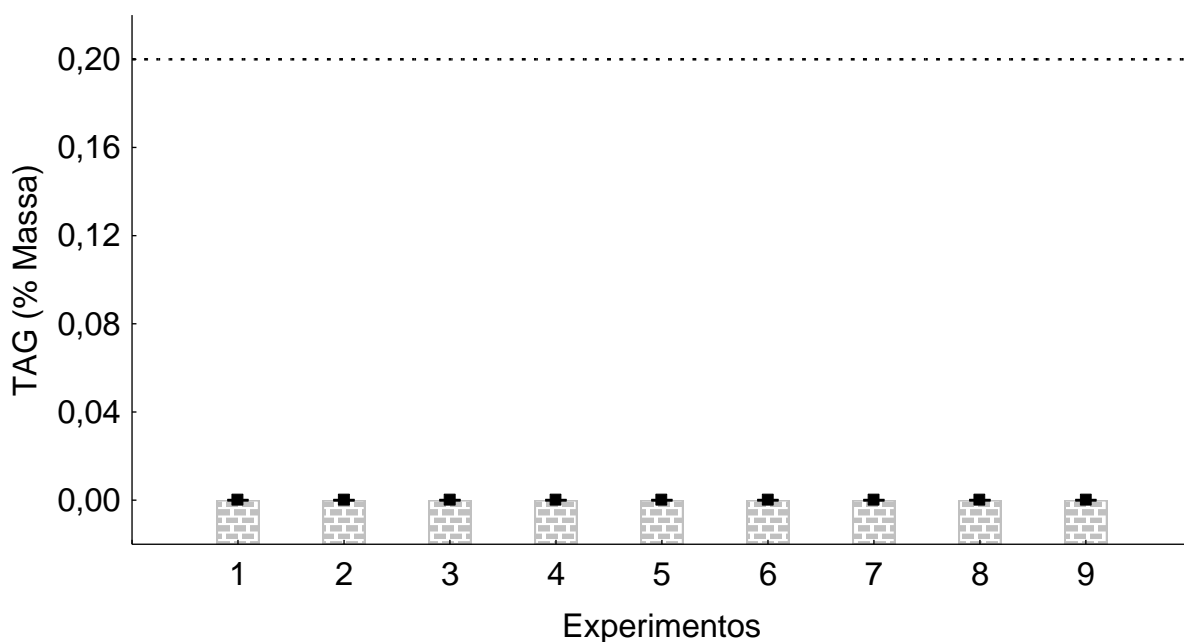


Figura 4.1 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de triacilglicerol (TAG) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

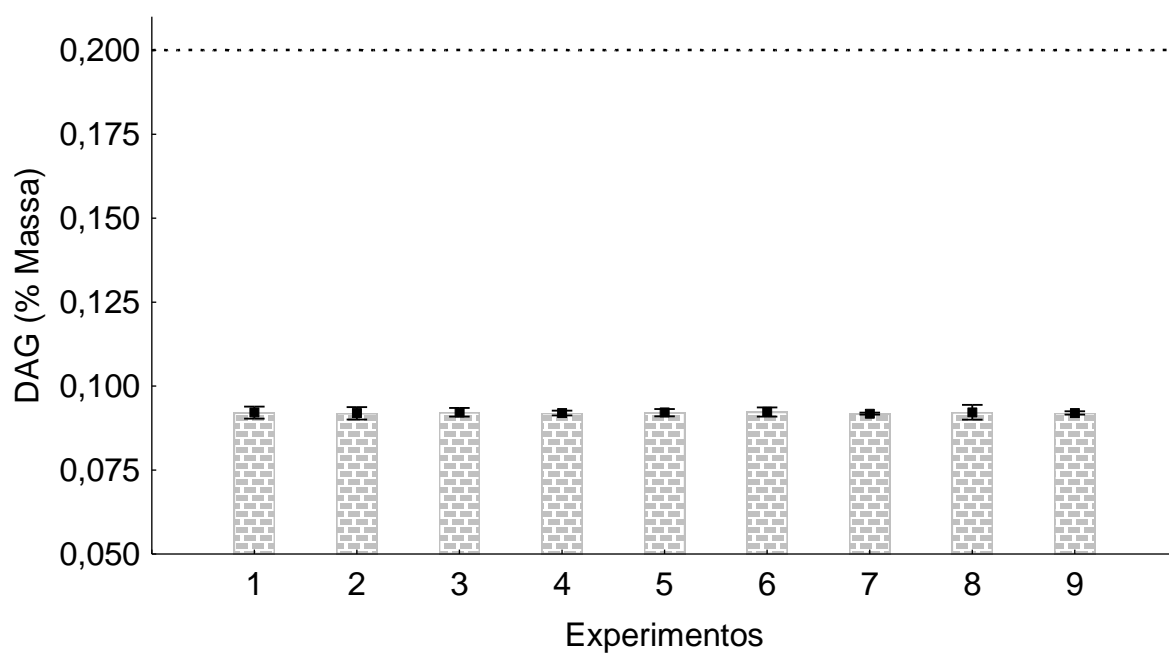


Figura 4.2 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de diacilglicerol (DAG) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

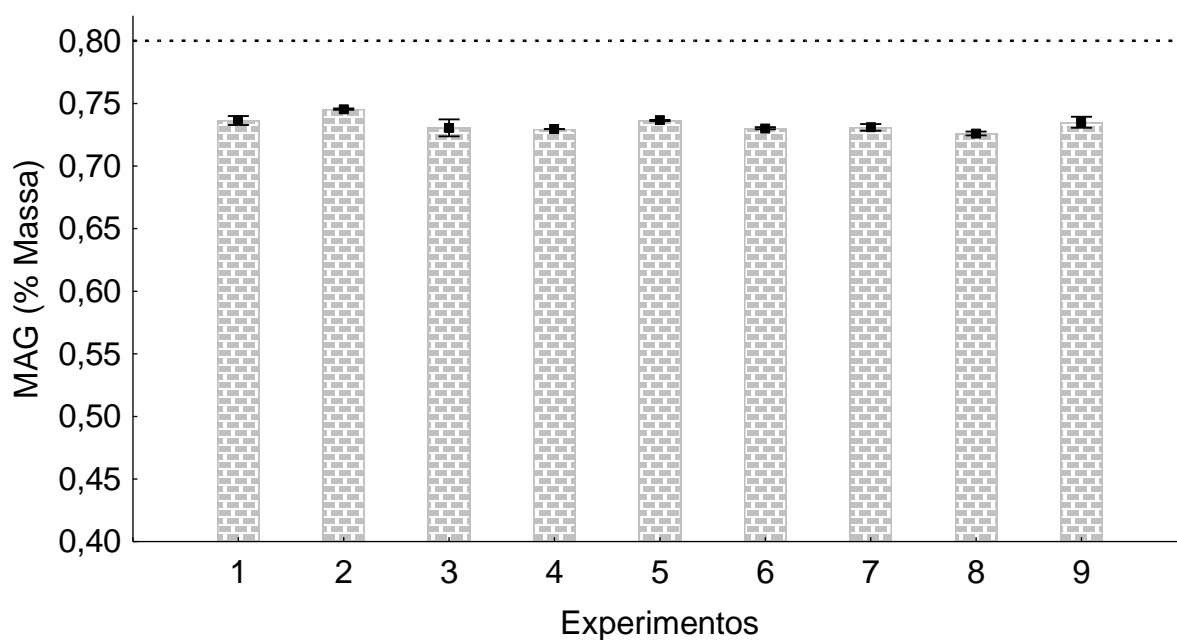


Figura 4.3 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de monoacilglicerol (MAG) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

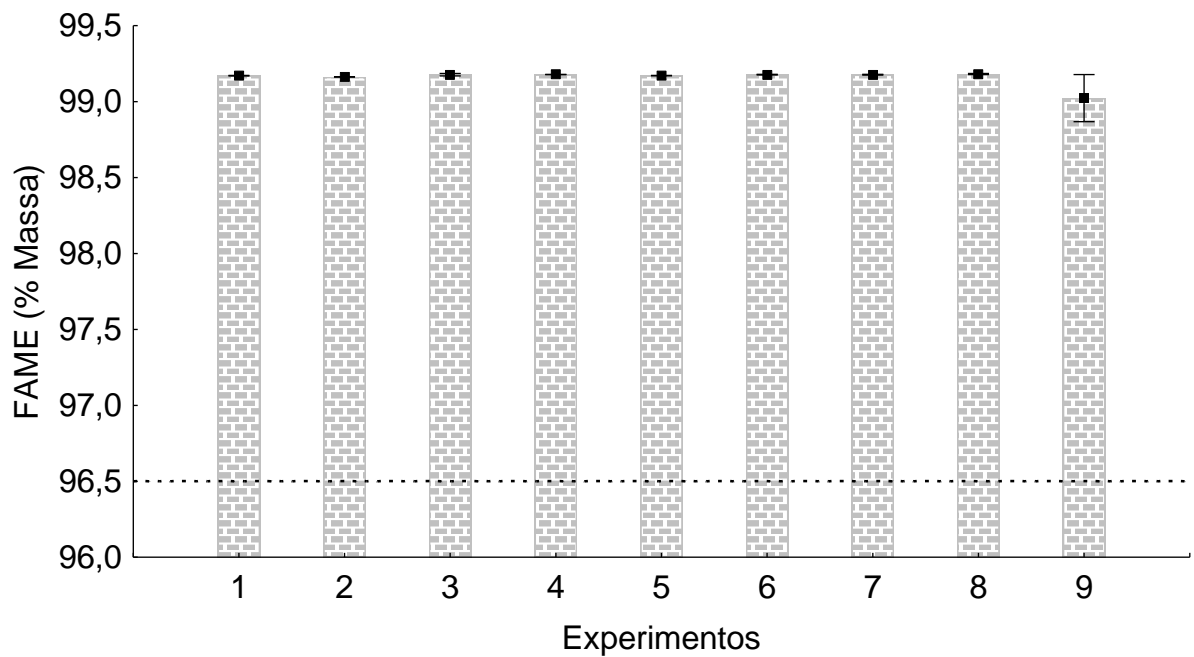


Figura 4.4 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de éster metílico (FAME) em % de massa, a linha pontilhada é o limite mínimo de conversão aceito pela ANP.

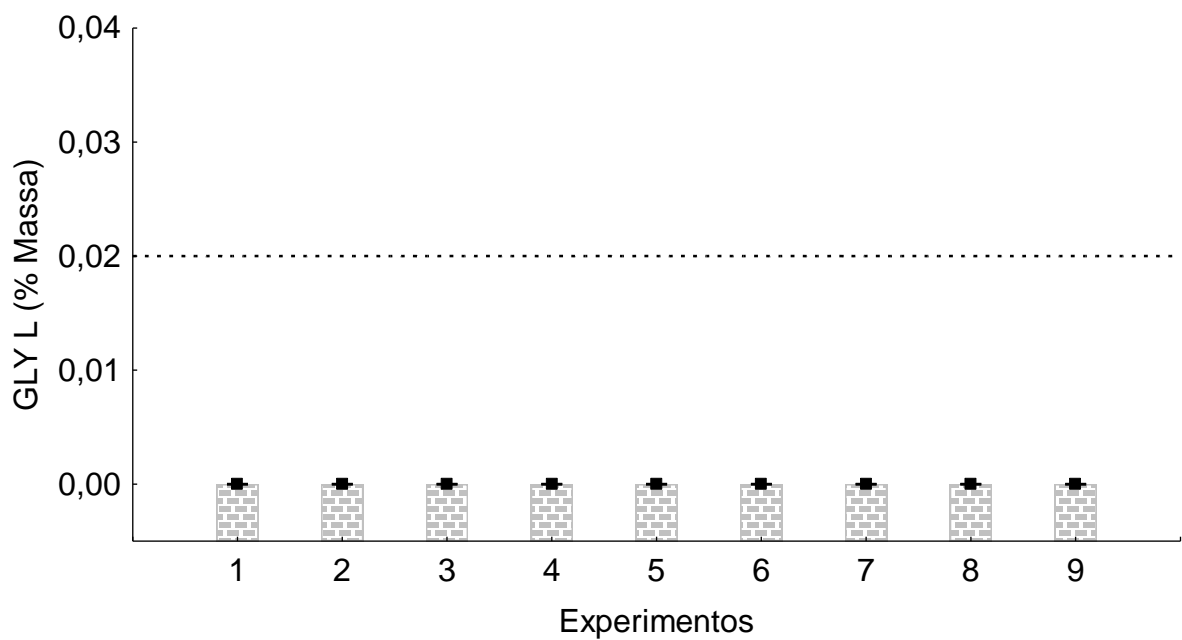


Figura 4.5 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de glicerol livre (GLY L) em % massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

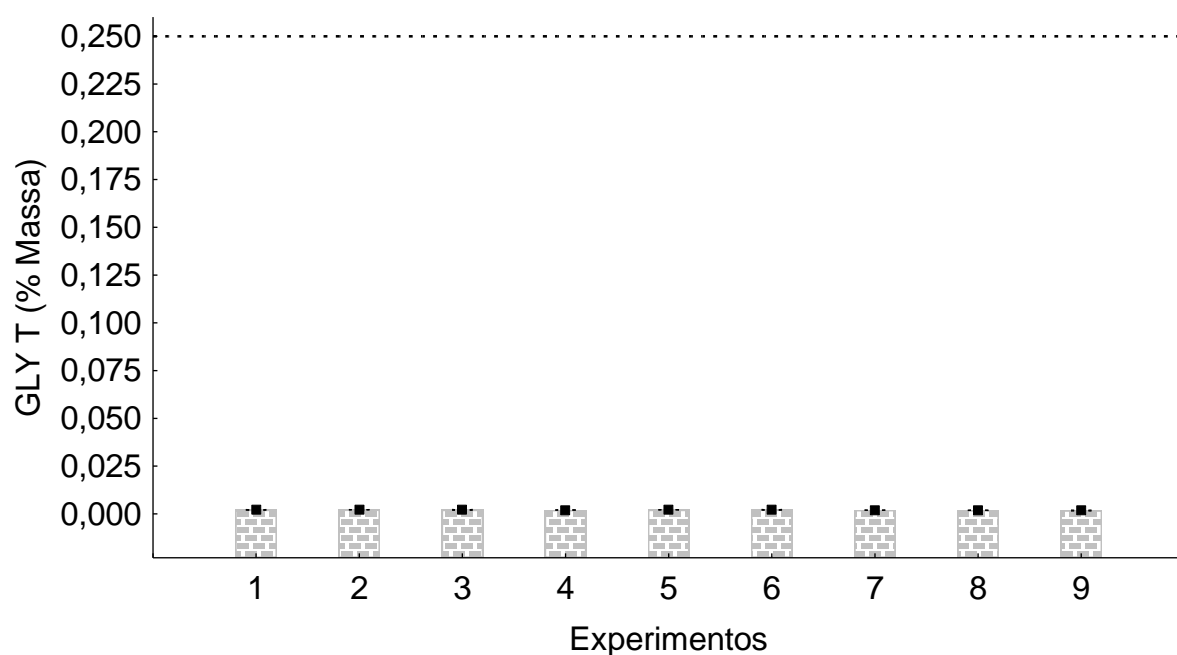


Figura 4.6 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de glicerol total (GLY T) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

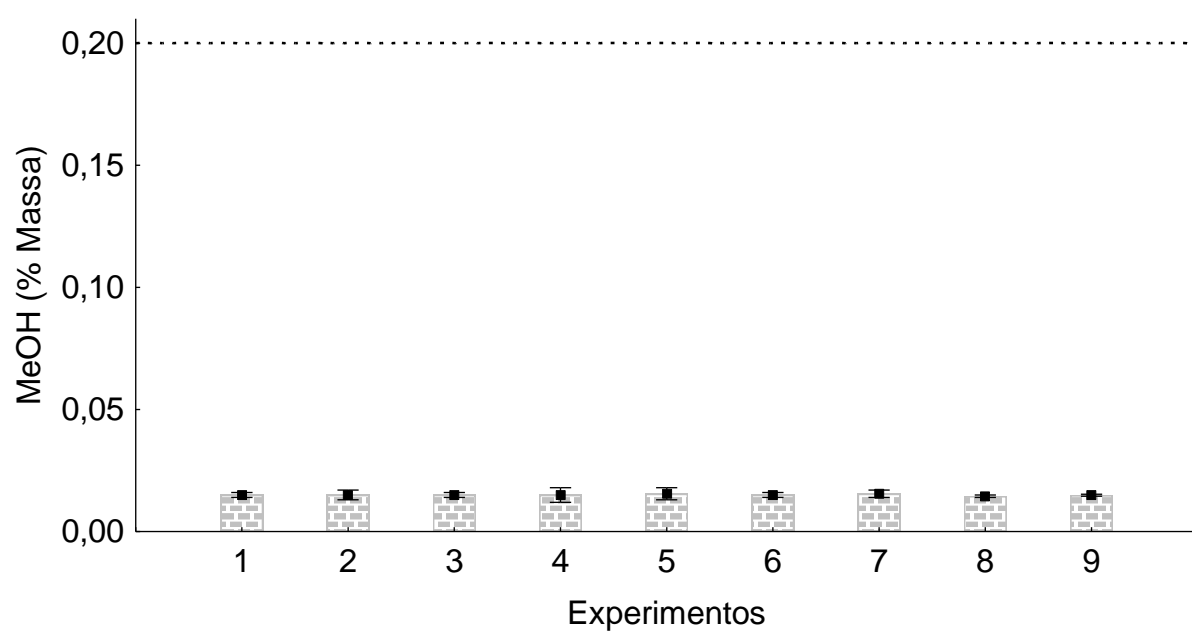


Figura 4.7 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de metanol residual (MeOH) em % de massa, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

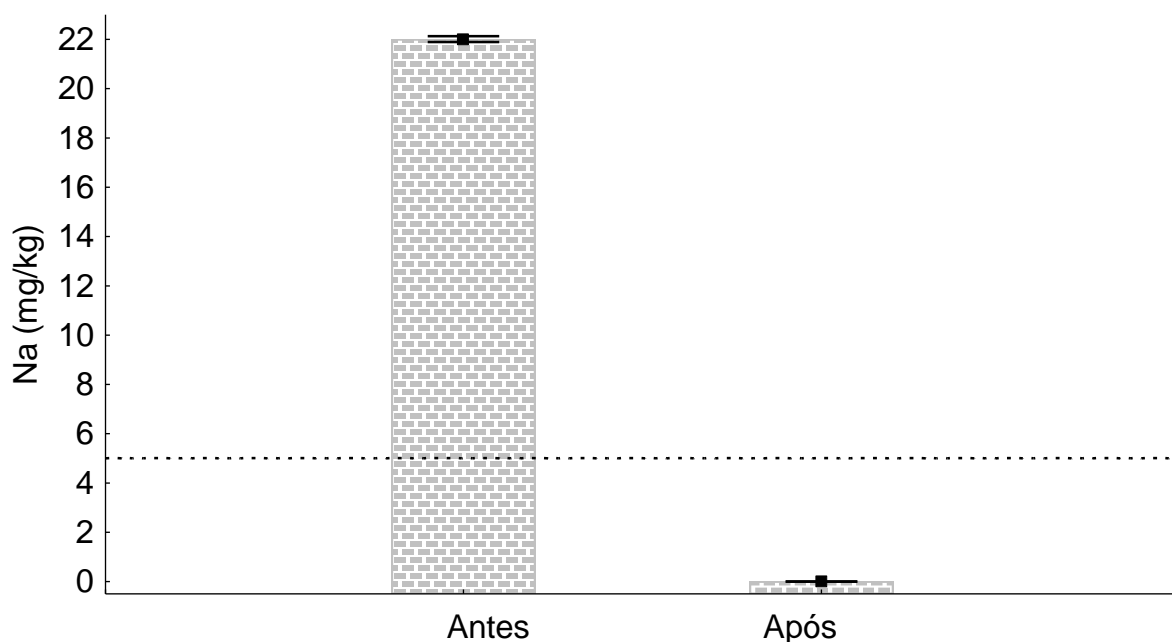


Figura 4.8 – Diagrama de barras com as médias e erros máximo e mínimo para o teor de sódio (Na) em mg/kg, antes e após o processo de purificação, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

#### 4.2.2 – PURIFICAÇÃO COM CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO

Como descrito no Capítulo 3, a purificação com CO<sub>2</sub> pressurizado consiste na injeção de uma quantidade definida de dióxido de carbono no biodiesel cru. A temperatura e a pressão foram então ajustadas de forma provocar a formação de duas fases líquidas. Por meio de uma válvula de via única, a fase superior foi amostrada e seu conteúdo em ésteres metílicos (FAME), triacilglicerol (TAG), diacilglicerol (DAG), monoacilglicerol (MAG), glicerol livre (GLY L) glicerol total (GLY T), metanol (MeOH) e sódio (Na), analisado. Foram realizados nove ensaios de acordo com o planejamento fatorial, (Tabela 3.5), todos em triplicata totalizando 27 experimentos, as médias das respostas obtidas em teor de ésteres alquílicos, mono-di-tri-acilgliceróis e glicerol (livre e total) e metanol são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Médias dos experimentos realizados com purificação com CO<sub>2</sub> e desvio padrão.

Ex.	T (K)	P (MPa)	w (CO <sub>2</sub> )	TAG (% Massa)	σ (% Massa)	DAG (% Massa)	σ (% Massa)	MAG (% Massa)	σ (% Massa)	FAME (% Massa)	σ (% Massa)	GLY L (% Massa)	σ (% Massa)
1	297,20	6,02	0,202	0,0000	0,0000	0,1167	0,0153	0,6967	0,0611	99,1733	0,0493	0,0133	0,0058
2	297,10	6,03	0,501	0,0000	0,0000	0,1490	0,0096	0,7000	0,0557	99,1327	0,0456	0,0183	0,0076
3	297,16	12,02	0,201	0,0000	0,0000	0,1167	0,0153	0,6633	0,0643	99,2200	0,0781	0,0000	0,0000
4	297,18	12,04	0,503	0,0000	0,0000	0,1483	0,0375	0,6933	0,0850	99,1583	0,0711	0,0000	0,0000
5	309,97	9,01	0,351	0,0000	0,0000	0,1300	0,0260	0,6967	0,0421	99,0383	0,0537	0,1350	0,0040
6	323,17	6,01	0,199	0,0000	0,0000	0,1590	0,0101	0,7500	0,0436	98,7377	0,0568	0,3533	0,0351
7	323,05	5,99	0,502	0,0000	0,0000	0,1833	0,0058	0,7867	0,0586	98,3967	0,0764	0,6333	0,0252
8	323,18	11,99	0,199	0,0000	0,0000	0,1500	0,0458	0,7000	0,0436	98,8190	0,0515	0,3310	0,0442
9	323,10	11,98	0,499	0,0000	0,0000	0,1606	0,0210	0,7117	0,0247	98,7777	0,0366	0,3500	0,0361

Obs.: TAG – triacilglicerol, DAG – diacilglicerol, MAG – monoacilglicerol, FAME – éster metílico, GLY – glicerol e σ – desvio padrão.

Cont. tabela 4.4.

Ex.	T (K)	P (MPa)	w (CO <sub>2</sub> )	GLY T (% Massa)	σ (% Massa)	MeOH (% Massa)	σ (% Massa)
1	297,20	6,02	0,202	0,0281	0,0061	0,0133	0,0058
2	297,10	6,03	0,501	0,0315	0,0075	0,0172	0,0073
3	297,16	12,02	0,201	0,0127	0,0009	0,0000	0,0000
4	297,18	12,04	0,503	0,0501	0,0640	0,0000	0,0000
5	309,97	9,01	0,351	0,1480	0,0038	0,1133	0,0049
6	323,17	6,01	0,199	0,3672	0,0358	0,3145	0,0451
7	323,05	5,99	0,502	0,6482	0,0264	0,4147	0,0515
8	323,18	11,99	0,199	0,3441	0,0427	0,3193	0,0261
9	323,10	11,98	0,499	0,3634	0,0348	0,3245	0,0510

Obs.: GLY T – glicerol total, MeOH – metanol e σ – desvio padrão.

#### 4.2.2.1 – TEOR DE TRI, DI E MONO-ACILGLICERÓIS (TAG, DAG E MAG)

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram os resultados para os teores de TAG, DAG e MAG, respectivamente, comparando os resultados entre os métodos de purificação convencional e dióxido de carbono em altas pressões.

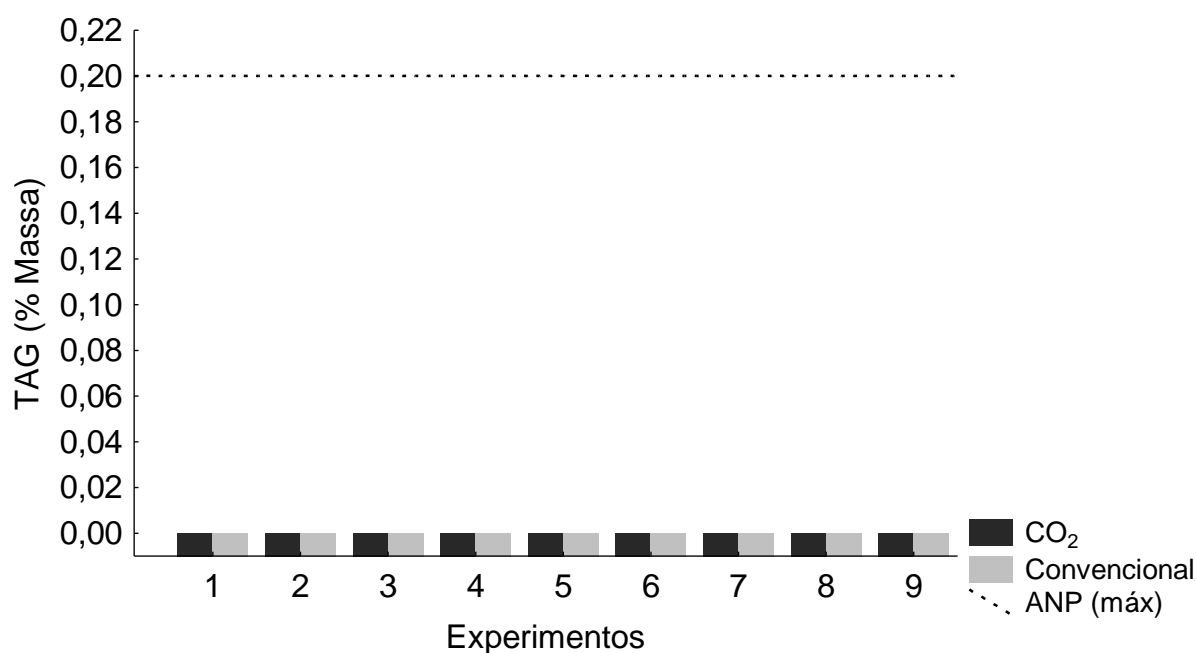


Figura 4.9 – Diagrama de barras comparando o teor de triacilgliceróis entre os métodos de purificação.

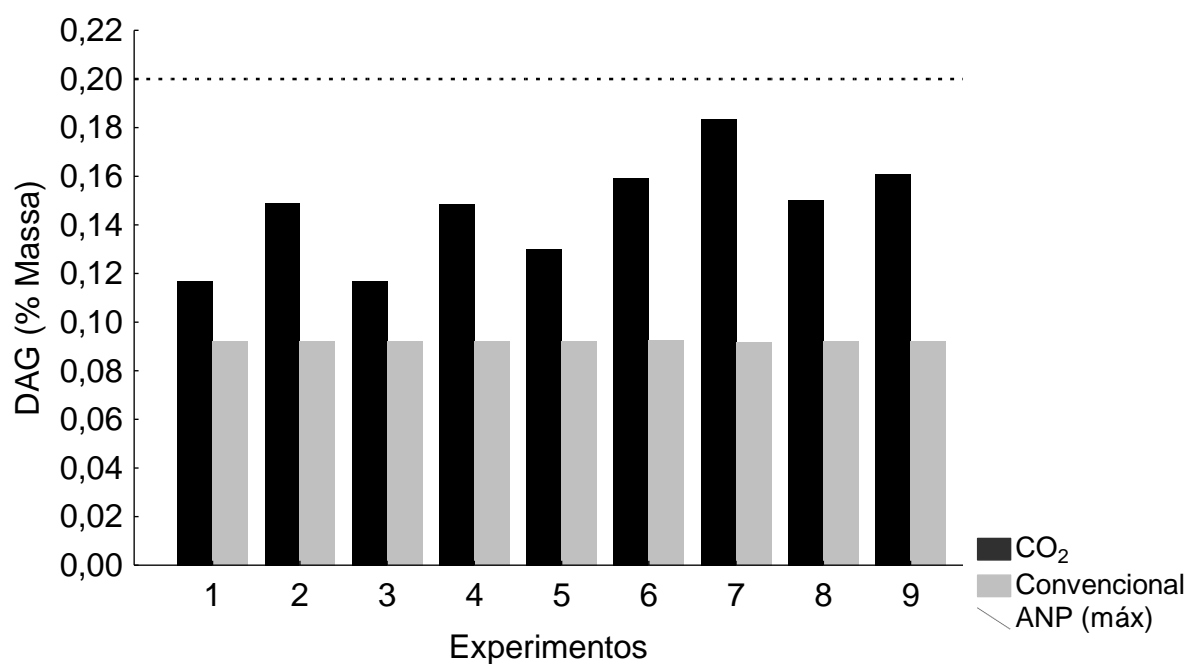


Figura 4.10 – Diagrama de barras comparando o teor de diacilgliceróis entre os métodos de purificação.

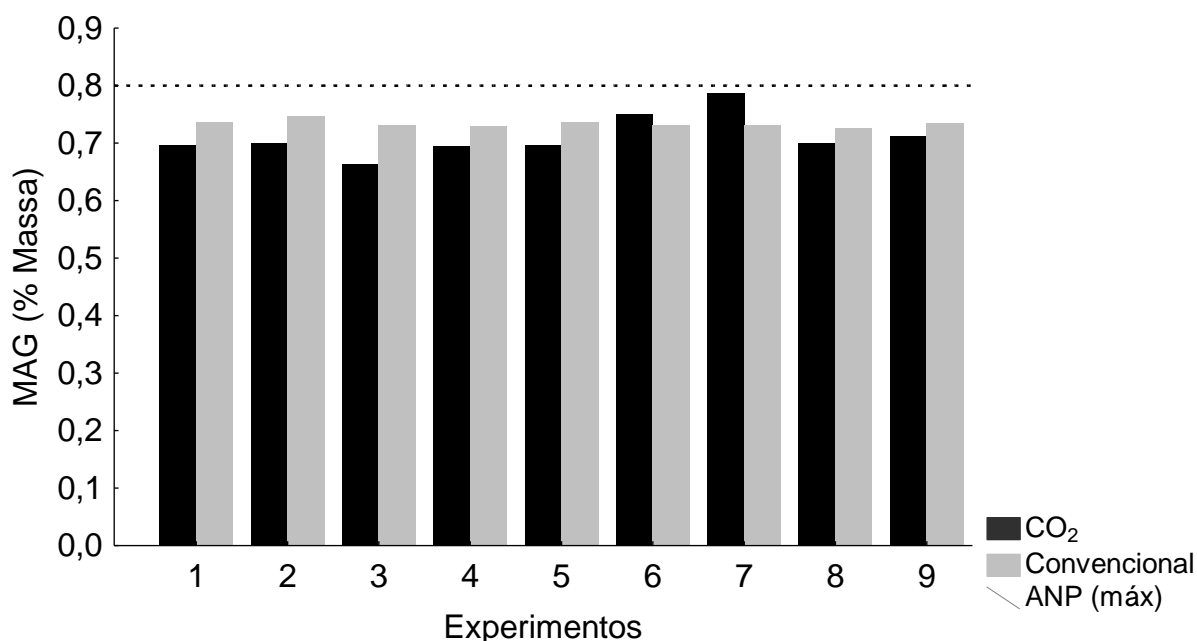


Figura 4.11 – Diagrama de barras comparando o teor de monoacilgliceróis entre os métodos de purificação.

De forma geral, os teores de TAG, DAG e MAG não são parâmetros com alta relevância, uma vez que o processo convencional utilizado na reação de produção de biodiesel resulta em um biodiesel cru com baixos teores de MAG, DAG e TAG.

#### 4.2.2.2 – TEOR DE ÉSTERES METÁLICOS (FAME)

A comparação entre os dois processos de purificação na Figura 4.12 mostra que o processo de purificação usando CO<sub>2</sub>, produz, em uma única etapa, um biodiesel com pureza igual aquele obtido com a purificação pelo método convencional.

#### 4.2.2.3 – TEOR DE GLICEROL LIVRE (GLY L)

Dentre as variáveis analisadas, o teor de glicerol livre é o de maior importância para este trabalho, pois o processo de remoção deste requer um grande



consumo de água pelo processo convencional e as impurezas tais como sabões e sais quando presentes são arrastados pelo glicerol durante a remoção deste. Como pode ser observada na Figura 4.13, a influência da temperatura é determinante neste processo para os teores de glicerol livre. Das nove condições experimentais investigadas, observa-se que quatro (experimentos 1, 2, 3 e 4) estão abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação e destas quatro duas não apresentaram qualquer vestígio de glicerol livre (experimentos 3 e 4) nas condições de baixa temperatura (297 K) e alta pressão (12 Mpa).

#### 4.2.2.4 – TEOR DE METANOL (MeOH)

Normalmente o processo de produção de biodiesel é utiliza um excesso de metanol para obter altas conversões em um tempo relativamente curto. O metanol em excesso é geralmente removido por destilação e enviado de volta ao processo. Neste trabalho a injeção de CO<sub>2</sub> no meio após a reação, reduz drasticamente o teor de metanol na fase rica em biodiesel como pode ser observado na Figura 4.14, com os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5.

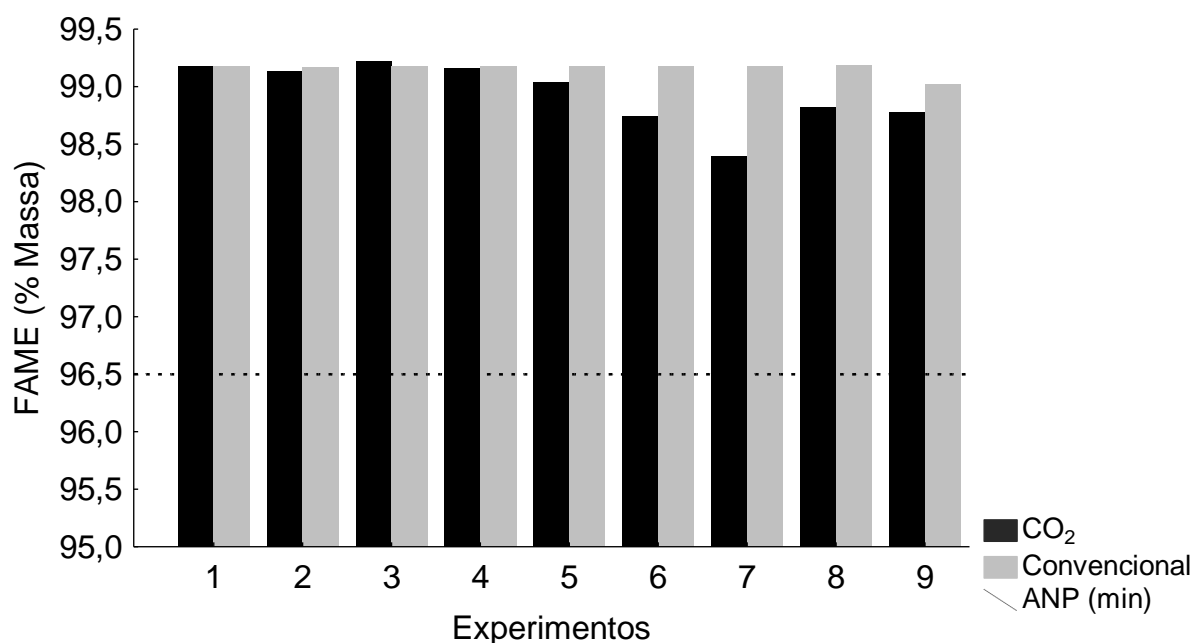


Figura 4.12 – Diagrama de barras comparando o teor de ésteres metílicos (FAME) entre os métodos de purificação.

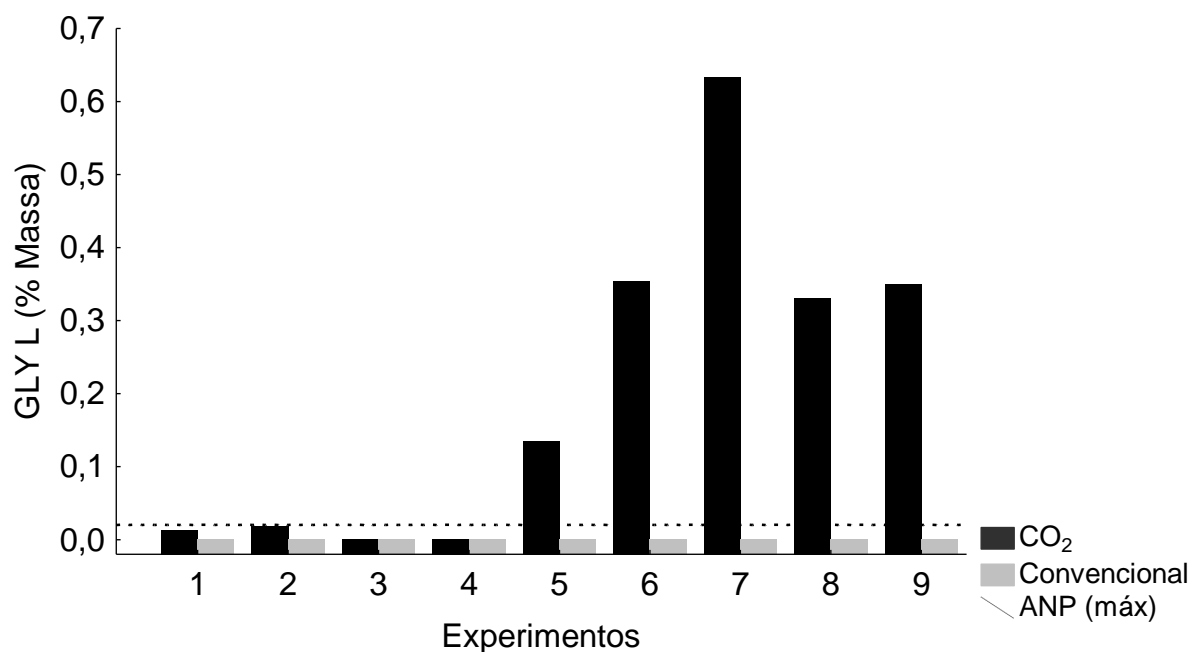


Figura 4.13 – Diagrama de barras comparando o teor de glicerol livre para os métodos de purificação.

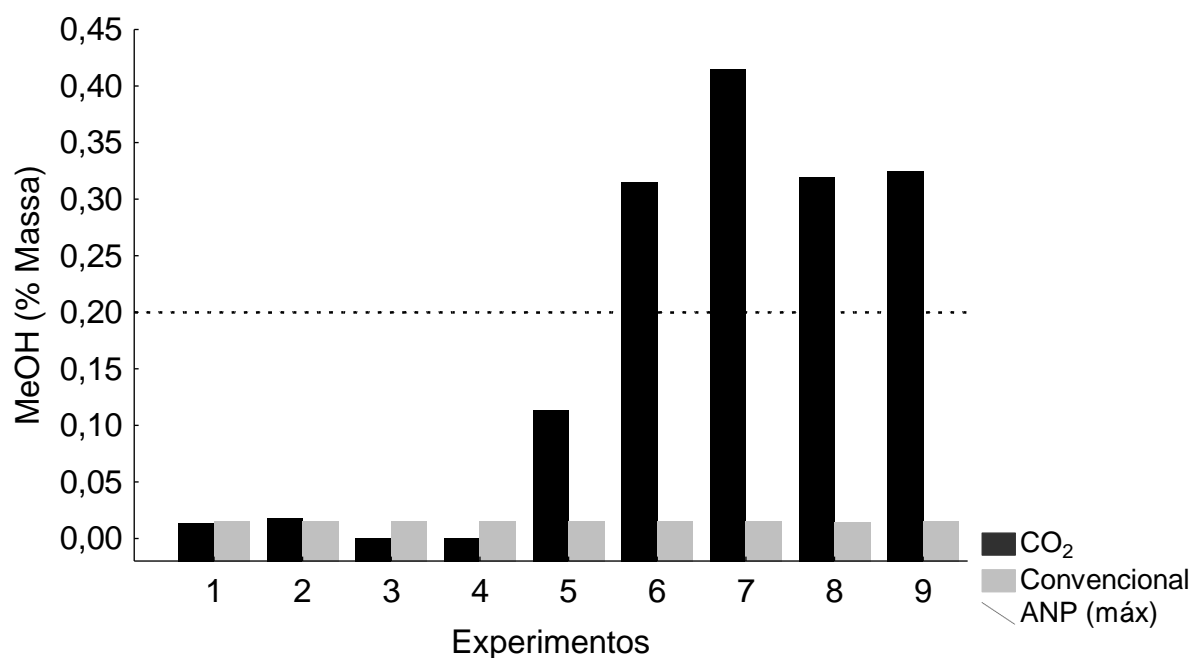


Figura 4.14 – Diagrama de barras comparando o teor de metanol para os métodos de purificação.

A comparação das Figuras 4.14 e 4.13 mostra que os teores de glicerol e metanol na fase rica em biodiesel são diretamente correlacionados. Do ponto de vista termodinâmica, o metanol (polar) e o glicerol (polar) são totalmente miscíveis

(moléculas polares) e, o CO<sub>2</sub> (apolar) e o glicerol são completamente imiscíveis. A injeção de CO<sub>2</sub> no meio pós-reação, provoca uma segregação do glicerol formando uma segunda fase pesada. Uma vez que a interação metanol/glicerol é mais forte do que a interação CO<sub>2</sub>/metanol ou biodiesel/metanol, o metanol também segrega na fase pesada rica em biodiesel.

#### 4.2.2.5 – TEOR DE SÓDIO (Na)

As condições experimentais escolhidas para análise do teor de sódio são aquelas correspondente ao menor nível de glicerol (experimento 3), ao ponto central (experimento 5) e ao maior nível de glicerina (experimento 7). Os resultados obtidos para o teor de sódio são apresentados na Tabela 4.5 e na Figura 4.16. Para efeitos comparativos os valores apresentados dizem respeito aos teores de sódio nos experimentos 3, 5 e 7 antes e depois de injeção de CO<sub>2</sub>.

Tabela 4.5 – Teor de sódio (Na) antes e após a purificação por CO<sub>2</sub> pressurizado.

Exp.	Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Fração Mássica de CO <sub>2</sub>	Teor Na (mg/kg)	σ (mg/kg)
3	297,15	12,00	Sem purificação	18,0	0,14
			0,20	0,00	0,00
5	310,15	9,00	Sem purificação	20,0	0,16
			0,35	1,00	0,12
7	323,15	6,00	Sem purificação	25,0	0,20
			0,50	1,00	0,12

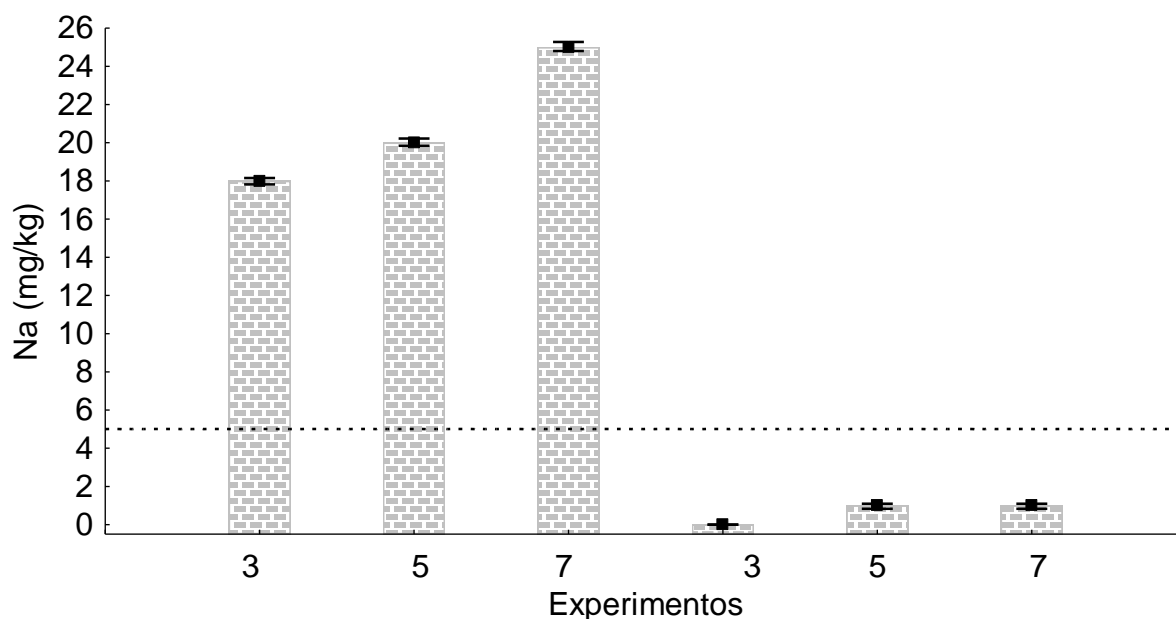


Figura 4.15 – Diagrama de barras para o teor de sódio (Na) em mg/kg, antes e após a injeção de CO<sub>2</sub>, a linha pontilhada é o limite máximo aceito pela ANP.

#### 4.3 – INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS NA PURIFICAÇÃO COM CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO

As Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19 mostram as influências da temperatura, da pressão e da fração mássica de dióxido de carbono nos teores de diacilglicerol, de monoacilglicerol, de glicerina livre e de metanol, respectivamente. Como pode ser observado, a condição de baixa temperatura é muito favorável para remoção de todos os compostos. Mantendo a pressão a 6 Mpa e a fração de CO<sub>2</sub> a 0,20, um aumento de temperatura de 297 K para 323 K provoca um aumento de 35% no teor de DAG, 7% no teor de MAG, 2.600% no teor de glicerol e 2.300% no teor de metanol. Na condição de 120 Mpa e 0,5 de fração mássica de CO<sub>2</sub>, um aumento de temperatura de 297 K para 323 K provoca um aumento de 8%, 2%, 3.500%, 3.300% nos teores de DAG, MAG, glicerina e metanol, respectivamente. Este fato mostra que os teores de glicerina e metanol são mais sensíveis ao aumento de temperatura que de pressão de fração mássica de CO<sub>2</sub>. Do ponto de vista termodinâmica, um aumento de temperatura provoca um aumento de metanol na fase leve (rica em biodiesel) e, um aumento de glicerol na mesma fase; devido à alta química afinidade entre o metanol e glicerol. Por outro lado, um aumento de pressão provoca uma

diminuição da quantidade de metanol presente na fase leve, mas não suficientemente forte a ponto de compensar o efeito de aumento de solubilidade provocado pelo aumento de temperatura.

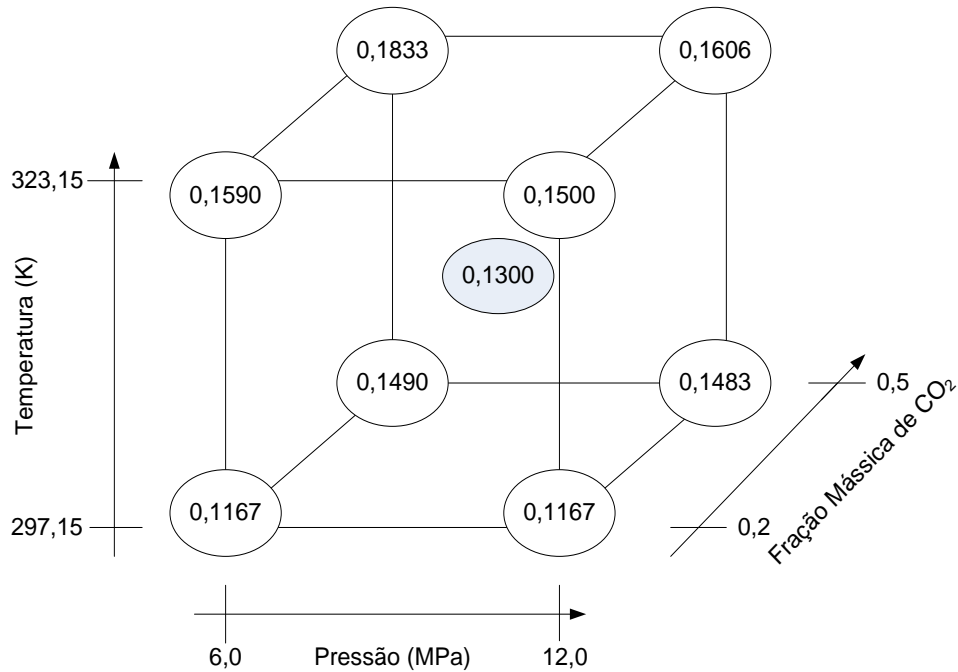


Figura 4.16 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de diacilglicerol (DAG).

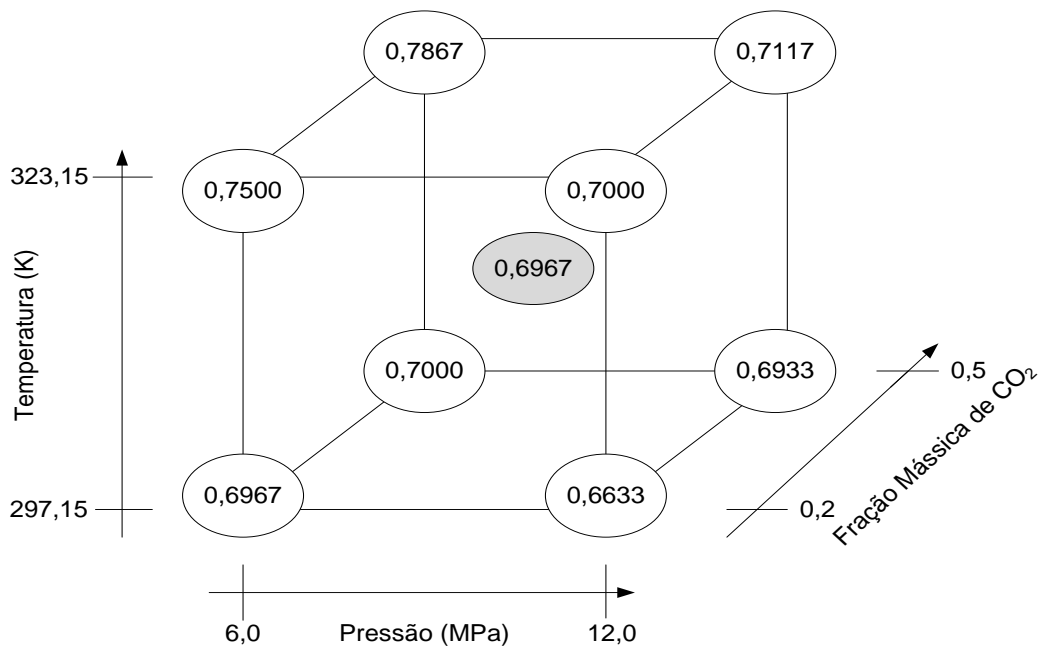


Figura 4.17 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de monoacilglicerol (MAG).

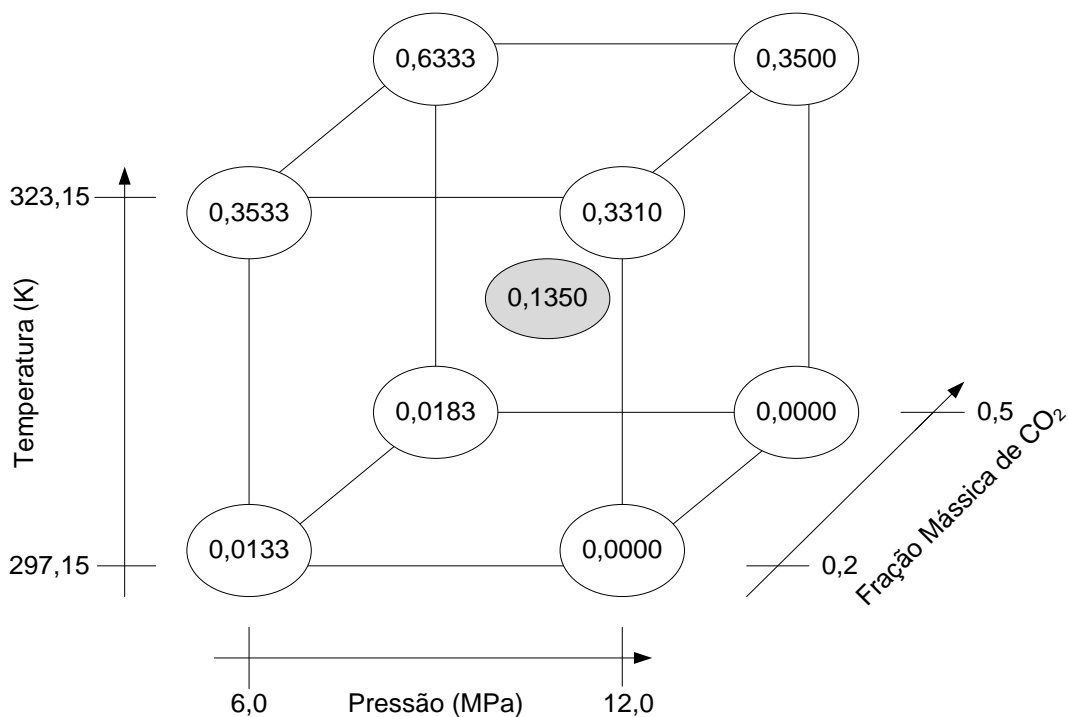


Figura 4.18 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de glicerol livre (GLY L).

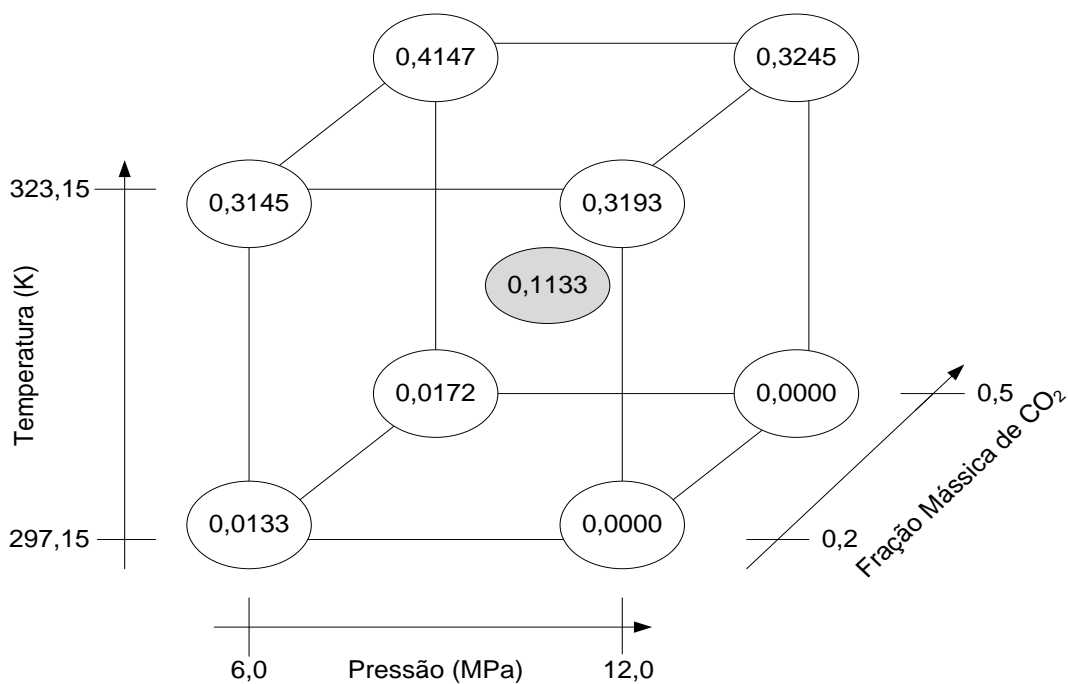


Figura 4.19 – Diagrama com os resultados do planejamento fatorial. Os números representados no diagrama são valores percentuais em relação à massa de metanol residual (MeOH).

## ***CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES***

---

### **5.1 – CONCLUSÕES**

Neste trabalho foi investigado um novo processo para purificação do biodiesel metílico, usando CO<sub>2</sub> pressurizado. Os resultados obtidos mostram que a injeção de 20% de CO<sub>2</sub> em massa provoca separação do biodiesel cru em duas fases. Uma rica em biodiesel (fase superior) e outra rica em glicerol (fase inferior)

A análise da fase superior com os métodos convencionais de cromatografia revelou que os teores de triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol, glicerol, metanol e sódio estão abaixo do limite máximo permitido pela legislação. O biodiesel obtido apresenta uma pureza superior àquela especificada pela legislação.

Das variáveis investigada, a temperatura é a que mais afeta o processo de purificação, enquanto a pressão (acima de 6 MPa) e a quantidade de CO<sub>2</sub> tem uma fraca influência sobre o processo. A melhor condição de purificação foi obtida em condição de baixa temperatura (297K) alta pressão (12 MPa) e 20 % de CO<sub>2</sub> em massa.

Os resultados mostram que existe uma correlação direta entre o teor de metanol e de glicerol na fase rica em biodiesel

A partir dessas análises pode-se concluir que o CO<sub>2</sub> pressurizado pode ser empregado no processo de purificação do biodiesel metílico. Este método apresenta vantagens significativas, quando comparado ao método convencional de purificação na medida em que é um processo mais simples, requer uma única etapa de etapa de injeção para obter um biodiesel tão puro quanto aquele obtido pelo método convencional. Adicionalmente a quantidade de efluentes é bem menor, o que confere ao novo processo uma sustentabilidade ambiental.

### **5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, algumas propostas para trabalhos futuros podem ser sugeridas:

- Obter estudo similar ao deste trabalho utilizando biodiesel etílico de óleo de soja ou outra matéria prima.
- Realizar um estudo de comportamento de fases  $\text{CO}_2/\text{MAG}$  e  $\text{CO}_2/\text{DAG}$  na presença de metanol e glicerol.
- Utilizar outros solventes pressurizados tais como propano e butano com o objetivo de reduzir a pressão de operação.



## REFERÊNCIAS

---

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 18/08/2012.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>>>. Acesso em: 18/08/2012.

ARAÚJO, O. A. S., SILVA, F. R., RAMOS, L. P., LENZI, M. K., NDIAYE, P. M., CORAZZA, M. L., **Phase behaviour measurements for the system (carbon dioxide+biodiesel+ethanol) at high pressures**. J. Chem. Thermodynamics, 47, 412-419, 2012.

ARAÚJO, O. A. S., **Equilíbrio de Fases dos Sistemas CO<sub>2</sub>+Biodiesel+Etanol e CO<sub>2</sub>+Glicerol+Etanol a Altas Pressões**. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFPR, 2012.

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUÍNARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANSIA, L. M. **Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with heterogeneous NaOH**. Chemical Engineering Journal, 134, 123-130, 2007.

ATADASHI, M. K., AROUA, A. ABDUL AZIZ, **Biodiesel separation and purification: A review**. Renewable Energy, 36, 437-443, 2011.

BALAT, M., BALAT, H., **A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel**. Energy Conversion and Management, 49, 2727-2741, 2008.

BERTRAM, B.; ABRAMS, C.; COOKE, B.; **American Patent US 2005/0081436-A1**, 2005.

BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y., **Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters**. Fluid Phase Equilibria, vol.50, p-315-327, 1989.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. European Journal. **Lipids Science**. Technology, 107, 153-157, 2005.

CARVALHO, J. L. S. **Desenvolvimento Tecnológico de Insumos, Isolamento de Marcadores e validação Analítica dos Derivados do *Nasturtium officinale* R. Br. BRASSICACEAE**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. UFPR, 2008.

ÇETINKAYA, M. et. al. **Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel**. Energy Conversion and Management, 46, 1279-1291, 2005.

CHEN, C.H.; CHEN, W.H.; CHANG, C.M.J.; LAI, S.M.; TU, C.H. **Biodiesel production from supercritical carbon dioxide extracted *Jatropha* oil using**

**subcritical hydrolysis and supercritical methylation.** Journal of Supercritical Fluids, 52, 228–234, 2010.

COOKE, B. S.; ABRAMS, C.; BERTRAM, B.; **American Patent US 0509959P**, 2003.

CORAZZA, M. L., **Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO<sub>2</sub>-SC.** Dissertação de Mestrado. Programa de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), Maringá-PR, 2002.

CRAMPON, C.; CHARBIT, G.; NEAU, E. **High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO<sub>2</sub>.** Journal of Supercritical Fluids, 16, 11–20, 1999.

COMIM, S.R.R.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G.R.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V.; FERREIRA, S.R.S. **Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system(carbon dioxide + ethanol + palmitic acid).** Journal of Chemical Thermodynamics, 42, 348–354, 2010.

CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores em reações de (trans)esterificação (m)etílica.** 167 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica), UFPR, Curitiba, 2008.

CUNHA, M. E. D., KRAUSE, L. C. et. al. **Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale.** Fuel Processing Technology, 90, 870-575, 2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. **Biodiesel:visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na industria.** Dep. Química. USP – Ribeirão Preto. SP. Química Nova, vol 32, no. 3, p. 776-792, 2009.

DEMIRBAS, A., **Importance of biomass energy sources for Turkey.** Energy Policy, 36, 834-842, 2008.

EGGERS, R.; SIEVERS, U.; STEIN, W., **High Pressure Extraction of Oil Seed.** Journal of the American Oil Chemists' Society, vol.62, p.1222-1230, 1985.

FACCINI, C. S.; **Usos de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja.** Porto Alegre, Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 2008.

FANG, T.; SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. **Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol+C18 methyl esters and supercritical methanol plus alpha-tocopherol.** The Journal of Supercritical Fluids, 47, 140–146, 2008.

FERREIRA, F. M., **Equilíbrio de Fases em Altas Pressões do Ácido Láurico e Metanol em CO<sub>2</sub>.** Dissertação de mestrado – PPGEQ – UFPR, 2010.

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent**. Process Biochemistry, 40, 3148–3151, 2005.

HIERRO, M. T. G., **Temas Avanzados de Analisis Quimicas**. Edinford S. A., Madrid, 1994.

ILLES, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L., Then, M. **Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super and subcritical conditions**. Journal of Supercritical Fluids, vol.17, p.177-186, 2000.

IMAHARA, H., XIN, J., SAKA, S., **Effect of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production**. Fuel, 88, 1329-1332, 2009.

INOMATA, H., KONDO, T., HIROHAMA, S., ARAI, K. **Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid methyl esters**. Fluid Phase Equilibria, 46: 41-52, 1989.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TUTER, M.; ERTEKIN, S.; Energy & Fuels, 10, p 890, 1996.

KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em Meio Alcalino**. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Dissertação de Mestrado. 2004.

KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides**. Journal of American Oil Chemists' Society, v. 84, p. 385-392, 2007

KUSDIANA, D., SAKA, S., **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol**. Fuel, 80, 693–698, 2001.

LAMERS, P.; McCORMICK, K.; HILBERT, J. A., **The emerging liquid biofuel market in Argentina: Implications for domestic demand and international trade**. Energy Policy, 36, p. 1479-1490, 2008.

LEITTNER, W., **“Designed to Dissolve”**. Nature, vol.405, p.129-130, 2000.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S., Química Nova, vol.32, p.1596, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, 70, 1-15, 1999.

MAÇAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; LARRAYOZ, M.A. **Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor**. Flue, 90, 2280–2288, 2011.

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B.; Journal of American Oil Chemists Society. 84, 189-195, 2007.

MARENTIS, R. T. **Steps to development a commercial carbon dioxide processing plant, Supercritical Fluid Extraction and Comatography – Techniques and Aplications**, Am. Chem. Soc. Symposium Series, U.S.A., 1988.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M., Extracao por fluido supercritico. Revista Brasileira de Farmacognosia, vol.5, 185-200, 1998.

MITTELBACH, M. Bioresource Technology, 56, 7-11, 1996.

NAKAYAMA, M.; TSUTO, K.; **European Patent EP 1,477, 549**, 2004.

NDIAYE, P.M.; **Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais e de Biodiesel em CO<sub>2</sub>, Propano e N-Butano**. Tese de Doutorado. UFRJ, 2004.

NDIAYE, P.M.; FRANCESCHI D.; OLIVEIRA, E.; DARIVA, C.; TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, J.V. **Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures**. The Journal of Supercritical Fluids, 37, 29–37, 2006.

PEDROSO, T. H. **Ésteres Etílicos Epoxidados do Óleo de Milho como Plastificante Alternativo para o PVC**. Programa de Pós-Graduação em Química. Dissertação de Mestrado. UFPR, 82 p., 2009.

PENEDO, P. L. M. **Estudo sobre a Potencialidade da Extração de Produtos Naturais por CO<sub>2</sub> Supercrítico**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Tese de Dotorado. UFRRJ, 139 p., 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; RESENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; J. BRAZ. Chem Soc. 16, 1313, 2005.

PINTO, L.F.; NDIAYE, P.M.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L. **Phase equilibrium data of the system CO<sub>2</sub> + glycerol + methanol at high pressures**. The Journal of Supercritical Fluids, 59, 1-7, 2011.

PINTO, L.F.; SILVA, D.I.S.; SILVA, F.R.; RAMOS, L.P.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. **Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO<sub>2</sub> + biodiesel + methanol) at high pressures**. The Journal of Chemical Thermodynamics, 44, 57-65, 2012.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M., **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil**. Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, vol.31, 28-37, 2003.

RAMOS, L. P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção do Biodiesel**. Revista Virtual de Química, vol.03, Nun. 05, 385-405, 2011.

REVERCHON, E.; OSSEO, L.S., **Comparison of processes for the supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds**. Journal of the American Oil Chemists' Society, Peoria, vol.71, p.1007-1012, 1994.

RODRIGUES, A.R.; PAIVA, A.; SILVA, M.G.; SIMÕES, P.; BARREIROS, S. **Continuous enzymatic production of biodiesel from virgin and waste sunfloweroil in supercritical carbon dioxide**. The Journal of Supercritical Fluids, 56, 259–264, 2011.

RUIVO, R.; PAIVA, A.; SIMOES, P., **Phase equilibria of the ternary system methyl oleate/squalene/carbon dioxide at high pressure conditions**. The Journal of Supercritical Fluids, vol.29, p.77–85, 2004.

SAKA, S., KUSDIANA, D., **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol**. Fuel., 80, 225-231, 2001.

SANTACESARIA, E.; MARTINEZ G. V.; DI SERIO, M.; TESSER, R. **Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges**. Catalysis Today, 2012.

SARBU, T.; STYRANEC, T.; BECKMAN, E. J., **Non-Fluorous Polymers with Very High Solubility in Supercritical CO<sub>2</sub> Down to Low Pressures**. Nature, vol.405, p.165 – 168, 2000.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H.; J. AM. Oil Chem. Soc. 65, 1781, 1988.

SILVA, F. R. **Produção de Ésteres Metálicos Utilizando Catalisadores a Base de Bismuto**. Dissertação de Mestrado. PPGQ, UFPR, 2009.

STOEGLEHNER, G. e NARODOSLAWSKY, M. **How sustainable are biofuels? Answers and further questions arising from an ecological footprint perspective**. Bioresource Technology, 100, ed. 16, 3825-3830, 2009.

TAYLOR, L. T., **Introduction to Supercritical Fluid Extraction**. R&D Magazine, 1996.

TRENTIN, C.M.; LIMA, A.P.; ALKIMIM, I.P.; SILVA, CASTILHOS, C.F.; MAZUTTI, M.A.; OLIVEIRA, J.V. **Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtubereactor using carbon dioxide as co-solvent**. Fuel Processing Technology, 92, 952–958, 2011.

TURCAY, S.; YUCEL, S.; TOLAY, M.; ERDAQ, S.; **American Patent US 2006/0269464-A1**, 2006.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z.; **Energy Conversion and Management**, 48, p 184-188, 2007.

WARABI, Y; KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols**. Bioresource Technology, 91, 283–287, 2004a.

YORI, J. C.; D'LPPOLITO, S. A.; PIECK, C. L.; VERA, C. R.; Energy Fuels, 21, 347-353, 2007.

ZHOU, W.; BOOCOOCK, D. B. G.; Journal of American Oil Chemist Society. 83, 12, 2006.